كلية العلوم و التقنيات فاس
ⵜⴰⵖⵉⵡⴰⵏⵜ ⵏ ⵜⵎⴰⵙⵙⴰⵏⵉⵏ ⴷ ⵜⵙⵏⵉⴳⵉⵜⵉⵏ
Faculté des Sciences et Techniques de Fès

جامعة سيدي محمد بن عبد الله
ⵜⴰⵙⴷⴰⵡⵉⵜ ⵙⵉⴷⵉ ⵎⵓⵃⵎⵎⴰⴷ ⴱⵏ ⵄⴱⴷⵓⵍⵍⴰⵀ
Université Sidi Mohamed Ben Abdellah

Centre d'Etudes Doctorales : Sciences et Techniques de l'Ingénieur

N° d'ordre ***23/2021***

THESE DE DOCTORAT

Présentée par

Melle : Imane EL MRABET

Spécialité : Sciences et Génie des Matériaux et des Procédés

Sujet de la thèse : Application de procédés conventionnels et d'oxydation avancée pour le traitement des lixiviats de la décharge publique de la ville Fès

Thèse présentée et soutenue le 27 Février 2021 devant le jury composé de :

Nom Prénom	Titre	Etablissement	
IJJAALI Mustapha	PES	Faculté des Sciences et Techniques de Fès	Président
AHLAFI Hammou	PES	Faculté des Sciences de Meknès	Rapporteur
TALEB Abdeslam	PH	Faculté des Sciences et Techniques de Mohammedia	Rapporteur
LHASSANI Abdelhadi	PES	Faculté des Sciences et Techniques de Fès	Rapporteur
KHALIL Fouad	PES	Faculté des Sciences et Techniques de Fès	Examinateur
IHSSANE Bouchaib	PH	Faculté des Sciences et Techniques de Fès	Examinateur
NAWDALI Mostafa	PES	Faculté Polydisciplinaire de Taza	Examinateur
ZAITAN Hicham	PH	Faculté des Sciences et Techniques de Fès	Directeur de thèse

Laboratoire d'accueil : Procédés, Matériaux et Environnement

Etablissement : Faculté des Sciences et Techniques de Fès

Dédicaces

*A **mon Papa** et à **ma Maman**, merci pour tout ce que vous avez fait pour moi, merci de m'avoir toujours soutenue, merci pour toutes vos sacrifices et merci pour toutes les valeurs humaines que vous m'avez transmises !*

*A mes frères **ZAKARIA**, **MOHCINE**, **EL MEHDI** et **ISMAIL** merci d'avoir cru en moi et d'être toujours à mes côtés !*

*A la petite princesse de la famille ma nièce **ICHRAQ***

*A **SALMA** et **OUMAIMA***

Remerciements

Les travaux de recherches qui font l'objet de cette thèse ont été réalisés au Laboratoire de Chimie de la Matière condensée (LCMC), actuellement nommé Laboratoire des Procédés, Matériaux et Environnement (LPME) de la Faculté des Sciences et Technique de Fès à l'Université Sidi Mohamed Ben Abdellah.

Je tiens à exprimer ma gratitude au Professeur Hicham ZAITAN, qui m'a accompagné et encadré en tant que Directeur de thèse. Ses précieux conseils, ses suggestions constructives, son évaluation critique tout au long du travail de thèse sont très appréciés. Je suis très reconnaissante pour les efforts et le temps qu'il a consacré à me former non seulement sur les fronts académiques et de recherche, mais aussi pour m'avoir donné plusieurs leçons de gestion du temps, de présentation, de professionnalisme, et des compétences d'évaluation et résolution des problèmes, et également pour être mon modèle de motivation, de réussite et de potentiel du chercheur.

Mes sincères remerciements vont à Monsieur Mostafa NAWDALI, Professeur à la Faculté Polly-disciplinaire de Taza, pour ses précieuses suggestions et contributions pour la réalisation de cette thèse et la rédaction de ce manuscrit.

Je remercie également Monsieur Mustapha IJJAALI, Doyen de la Faculté des Sciences et Techniques de Fès qui m'a fait l'honneur d'accepter de présider le jury de ma thèse.

Je tiens à remercier vivement Monsieur Hammou AHLAFI, Professeur à la Faculté des Sciences de Meknès, Monsieur Abdeslam TALEB, Professeur à la Faculté des Sciences et Techniques de Mohammedia, et Monsieur Abdelhadi LHASSANI, Professeur à la Faculté des Sciences et Techniques de Fès, pour avoir accepté d'être les rapporteurs de ce travail. Je remercie également Monsieur Mostafa NAWDALI, Professeur à la Faculté Polly-disciplinaire de Taza, et Monsieur Bouchaib IHSSANE et Monsieur Fouad KHALIL, Professeurs à la Faculté des Sciences et Techniques de Fès, qui ont accepté d'être membres du jury.

Je voudrais adresser mes sincères remerciements au Professeur Said CHAKROUNE, Chef de département de Chimie, au Professeur Aziz ZEROUALE, Directeur du laboratoire de Chimie de la Matière Condensée (2016-2019) et au Professeur Abdellah OULMEKKI, Directeur du

laboratoire Procédés Matériaux et Environnement (2019-2020) pour leur soutien à la réalisation du présent travail.

Une sincère gratitude est exprimée au Directeur de la décharge contrôlée de la ville de Fès pour nous avoir accordé l'accès à la décharge et des sincères remerciements sont adressés également au personnel du site pour son aide et assistance pour la collecte des échantillons du lixiviat.

Je tiens à remercier vivement Monsieur Mourad BENZINA, Professeur à l'Ecole Nationale des Ingénieurs de Sfax, Tunisie, pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire dans le cadre du projet de coopération Maroco-Tunisienne en 2018 et 2019, ainsi que Madame Maria Isabel NEVES, Professeur à la Faculté des Sciences/Université de Minho à Braga, Portugal, dans le cadre du Programme de mobilité Erasmus+ 2020.

Je tiens également à remercier chaleureusement mes collègues et membres de mon équipe Zineb CHAOUKI, Zineb BENCHEQROUN, Mohammed KACHABI, et Hamza BELLOUK pour leur amitié, leur aide, leur soutien moral, et leur contribution de diverses manières à la réalisation de cette thèse.

Je voudrais adresser mes sincères remerciements au CNRST pour m'avoir accordé une bourse d'excellence pour mener à bien ce travail de recherche.

Résumé

Résumé

Le lixiviat est un effluent résultant de la décomposition des déchets solides enfouis dans les décharges. Il est chargé en contaminants organiques, inorganiques et microbiens susceptibles de causer un problème environnemental critique aux eaux souterraines, aux eaux de surface et aux sols, s'il n'est pas correctement collecté et traité. Pour minimiser ses impacts négatifs sur l'environnement, et se mettre en conformité avec les normes des rejets liquides de plus en plus exigeantes, il devient nécessaire de développer des procédés efficaces de traitement des lixiviats.

L'objectif principal de cette étude est de caractériser les lixiviats de la décharge publique contrôlée de la ville de Fès et d'évaluer les performances d'une approche innovante basée sur l'application des procédés classiques et avancés, seuls et/ou combinés, pour le traitement des dits lixiviats. En outre, la valorisation des matériaux naturels : inorganique de type Bentonite et une biomasse dite Cupressus Sempervirens (CS), a été également visée pour la conception des procédés à faible coût.

L'étude s'est concentrée sur la caractérisation physicochimique de deux types de lixiviat : «jeune» et «stabilisé». Les résultats ont montré que le lixiviat « jeune » est caractérisé par un pH = 5.9, DCO = 80956 $mg.L^{-1}$, DBO_5 = 40723 $mg.L^{-1}$ et une turbidité = 3729 NTU alors que le lixiviat «stabilisé» révèle les caractéristiques suivantes : pH = 8, DCO=5581 $mg.L^{-1}$, DBO_5=520 $mg.L^{-1}$ et une turbidité = 180 NTU. De plus, la variation des paramètres physicochimiques des trois prélèvements, réalisés pendant les différentes saisons de l'année, a bien montré que la composition du lixiviat est significativement influencée par les conditions météorologiques.

Dans un premier temps, les procédés d'oxydation avancée ont été appliqués pour le traitement du lixiviat stabilisé. Des résultats prometteurs ont été obtenus en termes d'abattement de la DCO pour laquelle, les procédés Fenton, photo-Fenton et d'oxydation par persulfate activé par Fe^{2+} et UV-A, ont montré des efficacités respectives de 70, 84 et 70%.

Dans un deuxième temps, les procédés combinés ont été utilisés et ont permis d'atteindre les abattements suivants de DCO : 84% (Fenton-adsorption sur la bentonite), 86% (coagulation-floculation-adsorption sur la biomasse CS) pour le lixiviat stabilisé et 73% (aération-Fenton) pour le lixiviat jeune. Cependant, l'application de la coagulation-floculation seule au lixiviat stabilisé et l'aération seule au lixiviat jeune a permis d'atteindre des taux respectifs de la réduction de DCO de 69 et 41%.

A la lumière des résultats obtenus, il peut être conclu que le traitement du lixiviat jeune brut par des procédés individuels, bien qu'il mène à des résultats acceptables, reste insuffisant compte tenue de la composition complexe et hétérogène de ce lixiviat engendrée par la présence des polluants organiques récalcitrants. Cependant, la combinaison de deux ou trois processus par couplage séquentiel demeure une alternative prometteuse envers l'élimination de la majorité des polluants dont les valeurs après traitement combiné deviennent conformes aux normes marocaines des rejets liquides en vigueur.

Mots clés : Lixiviat stabilisé, lixiviat jeune, coagulation-floculation, POA, adsorption, aération, procédés combinés.

Abstract

Landfill leachate is an effluent resulting from the decomposition of municipal solid wastes in landfills. It is loaded with organic, inorganic and microbial contaminants that can cause a critical environmental problem to groundwater, surface water and soils if not properly collected and treated. To minimize its negative impacts on the environment, and achieve compliance with increasingly stringent liquid discharge standards, it becomes necessary to develop effective leachate treatment processes.

The objective of this study was to characterize the leachate from the controlled landfill of Fez city and to evaluate the performance of an innovative approach based on the application of classical and advanced processes, single and combined, for the treatment of this leachate. In addition, the valorization of natural materials was also targeted for the suggestion of low-cost processes.

The physicochemical characterization of the two types of collected leachate indicated that the first sample is considered as "young" characterized by the average values of three samples: pH=5.9, COD=80956 $mg.L^{-1}$, BOD_5=40723 $mg.L^{-1}$ and turbidity=3729 NTU and the second is of the "stabilized" type of pH=8, COD=5581 $mg.L^{-1}$, BOD_5=520 $mg.L^{-1}$ and turbidity=180 NTU. Furthermore, the variation of the parameters in three samples, taken in different seasons of the year, clearly showed that the composition of the leachate is significantly influenced by weather conditions.

In the first part of this thesis work, advanced oxidation processes were applied for the treatment of the stabilized leachate. Promising results were obtained in terms of COD removal, where Fenton process reduced 70%, photo-Fenton removed 84%, Fe^{2+}/UV-A activated persulfate oxidation achieved 70%.

In the second part, the combined processes were used and achieved the following COD removals: 84% (Fenton/adsorption (Bentonite)), 86% (coagulation-flocculation/adsorption (biomass CCS)) for the stabilized leachate and 73% (aeration/Fenton) for the young leachate. While coagulation-flocculation alone removed 69% of the stabilized leachate and aeration alone reduced only 41% of the young leachate.

In the light of the results obtained, it can be concluded that the treatment of raw young leachate by individual processes, although it leads to acceptable results, remains insufficient given the complex and heterogeneous composition of this leachate generated by the presence of recalcitrant organic pollutants. However, the combination of two or three processes by sequential coupling remains a promising alternative towards the elimination of the majority of pollutants whose values after combined treatment become in accordance with the Moroccan standards for liquid discharges.

Key words: Stabilized leachate, young leachate, coagulation-flocculation, POA, adsorption, aeration, combined processes.

ملخص:
عصارة الأزبال هي عبارة عن مخلفات سائلة ناتجة عن تحلل النفايات الصلبة المدفونة في مطارح النفايات. غالبا ما تكون هذه السوائل محملة بالملوثات العضوية وغير العضوية والميكروبات بتركيز عال، التي يمكن أن تسبب مشاكل بيئية خطيرة للمياه الجوفية والمياه السطحية والتربة إذا لم يتم تفريغها ومعالجتها بشكل صحيح. وبالتالي، فإنه من الضروري تطوير تقنيات فعالة لمعالجتها بهدف تخفيف آثارها الخطيرة على البيئة والالتزام بالمعايير الوطنية لتصريف السوائل التي تزداد صرامة.

الهدف الرئيسي من هذه الدراسة هو قياس الخصائص والمكونات الفيزيائية والكيميائية لعصارة الأزبال المستخلصة من المطرح العام المراقب لمدينة فاس ودراسة فعالية الاستعمال المنفرد أو المزدوج لتقنيات تقليدية ومتقدمة لمعالجة هذه العصارة. بالإضافة إلى ذلك، تم التركيز على تثمين المواد الطبيعية: المواد غير العضوية من نوع البنتونيت والمادة العضوية المعروفة باسم Cupressus Sempervirens (CS) من أجل استعمالها في عمليات منخفضة التكلفة.

ركزت الدراسة على التحليل الفيزيائي والكيميائي لنوعين من العصارة: "الطرية" و "المستقرة". حيث أظهرت النتائج أن العصارة "الطرية" تتميز بدرجة حموضة pH=5.9، طلب الأوكسجين الكيميائي DCO= 80956 $mg.L^{-1}$، طلب الأوكسجين البيولوجي DBO_5=40723 $mg.L^{-1}$، ودرجة تعكر= 3729 NTU. بينما العصارة "المستقرة" تميزت بدرجة حموضة pH=5.9، الطلب الكيميائي للأوكسجين DCO=5581 $mg.L^{-1}$، الطلب البيولوجي للأوكسجين DBO_5=520 $mg.L^{-1}$، ودرجة تعكر= 180 NTU.

بالإضافة إلى ذلك، فإن التباين في الخصائص الفيزيائية والكيميائية للعينات الثلاث المأخوذة خلال فصول السنة المختلفة أظهر بوضوح أن تكوين العصارة يتأثر بشكل كبير بالظروف الجوية.

في الجزء الأول من عمليات المعالجة، تم تطبيق عمليات أكسدة متقدمة لمعالجة العصارة المستقرة. حيث تم الحصول على نتائج واعدة من خلال تقليل نسب DCO، حيث مكنت عمليات Fenton وphoto-Fenton والأكسدة بواسطة Persulfate الذي تم تنشيطه بواسطة Fe^{2+} وUV-A من الحصول على نسب تخفيض DCO على التوالي 70، 84 و70%.

في الجزء الثاني، تم استخدام التقنيات المزدوجة ومكنت من تحقيق نسب تخفيض DCO التالية: 84% (Fenton/امتصاص على البنتونيت) و86% (التخثر-التلبد/الامتصاص على مادة CS) بالنسبة للعصارة المستقرة، و84% للعصارة الطرية بعد معالجتها بواسطة (تهوية/Fenton). بخلاف تطبيق عملية التخثر-التلبد منفردة التي خفضت DCO إلى 69% بعد معالجة العصارة المستقرة واستعمال التهوية وحدها لمعالجة العصارة الطرية خفضته إلى 41% فقط.

في ضوء النتائج التي تم الحصول عليها، يمكن استنتاج أن معالجة عصارة الأزبال الخام بواسطة العمليات الفردية، على الرغم من أنها تؤدي إلى نتائج مقبولة، لا تزال غير كافية نظرا للتركيب المعقد وغير المتجانس لهذه السوائل الناتجة عن وجود الملوثات العضوية المقاومة. ومع ذلك، فإن الجمع بين عمليتين أو ثلاث تقنيات بشكل متسلسل يظل بديلا واعدا نحو القضاء على غالبية الملوثات التي تصبح قيمها بعد المعالجة المركبة متوافقة مع المعايير المغربية للتصريفات السائلة المعمول بها.

الكلمات المفتاحية: العصارة المستقرة، العصارة الطرية، التخثر-التلبد، الأكسدة المتقدمة، الامتصاص، التهوية، التقنيات المركبة.

Production scientifique

Production Scientifique

PUBLICATIONS

- **El Mrabet**, B. Ihssane, H. Valdés and H. Zaitan, « Application of the Box-Behnken design for the treatment of landfill leachate from Fez city (Morocco) using a Fenton process », International Journal of Environmental Science and Technology **(In press, 2021).**
- **El Mrabet**, M. Benzina, and H. Zaitan, « Treatment of landfill leachate from Fez City by combined Fenton and adsorption processes using bentonite clay », Desalination and Water Treatment **(In press, 2021).**
- **El Mrabet**, M. Nawdali, S. Rafqah, H. Valdés, M. Benzina, and H. Zaitan, « Low-cost biomass for the treatment of landfill leachate from Fez City: application of a combined coagulation–adsorption process », Euro-Mediterranean Journal for Environmental Integration, 5(63) (2020), DOI: 10.1007/s41207-020-00201-y.
- **El Mrabet**, M. Benzina, H. Valdés and H. Zaitan, « Treatment of landfill leachates from Fez city (Morocco) using a sequence of aerobic and Fenton processes », Scientific African Journal, 8 (2020), e00434, DOI: 10.1016/j.sciaf.2020.e00434.
- **El Mrabe**t, M. Benzina, and H. Zaitan, « Optimization of Persulfate/Iron(II)/UV-A Radiation Process for the Treatment of Landfill Leachate from Fez City (Morocco) », Springer Nature Applied Sciences, 2 (2020), 1042, DOI: 10.1007/s42452-020-2868-z.
- Z. Bencheqroun, **I. El Mrabet**, M. Kachabi, M. Nawdali, H. Valdés, I. C. Neves, H. Zaitan, « Removal of textile dyes from aqueous solutions using cone powder from Moroccan cypress cupressus sempervirens as a natural adsorbent », Desalination and Water Treatment, 166 (2019), 387–398.
- M. Kachabi, **I. El Mrabet**, Z. Bencheqroun, M. Nawdali and H. Zaitan, « Synthesis and adsorption properties of activated carbon from KOH-activation of Moroccan Jujube shells for the removal of COD and color from wastewater », Mediterranean Journal of Chemistry, 8(3) Special Issue (2019), 168-178.
- Z. Bencheqroun, **I. El Mrabet**, Z. Chaouki, M. Kachabi, M. Nawdali, I. C. Neves, H. Zaitan, « Removal of basic dyes from aqueous solutions by adsorption onto Moroccan clay (Fez city) », Mediterranean Journal of Chemistry, 8(3) Special Issue (2019), 158-167.
- **El Mrabet,** M. Kachabi, M. Nawdali, F Khalil, M. Ijjaali, M. Benzina and H. Zaitan, « Treatment of landfill leachate from Fez city (Morocco) using Fenton and photo-Fenton processes », IOP Publishing - IOP Conference Series: Earth and Environmental Science (EES), 161 (2018), 012025.
- M. Nawdali, H. Zaitan, I. Zarguili, Z. Chaouki, Z. Bencheqroun, **I. EL Mrabet**, M. Hadri, M. Kachabi. « The behavior of Iridium based catalysts in the selective catalytic reduction of NOx in lean automotive exhaust gas conditions: A review », Global Journal of Advanced Engineering Technologies and Sciences, 5(2) February 2018.

- Z. Chaouki, **I. El Mrabet**, F. Khalil, M. Ijjaali, S. Rafqah, S. Anouar, M. Nawdali, H. Valdés, H. Zaitan, « Use of coagulation-flocculation process for the treatment of the landfill leachates of Casablanca city (Morocco) », Journal of Materials and Environmental Science (JMES), 8(8) (2017), 2781-2791.

COMMUNICATIONS

- **El Mrabet**, M. Benzina, and H. Zaitan, « Treatment of Landfill Leachate from Fez City using a Combination of Fenton and Adsorption Processes », 7th Maghreb Conference on Desalination and Water Treatment (CMTDE), Hammamet, Tunisia, 22-25 December, 2019. **(Oral communication).**
- **El Mrabet**, M. Benzina, and H. Zaitan, « Optimization of Persulfate/Iron(II)/UV-A Radiation Process for the Treatment of Landfill Leachate from Fez City (Morocco) », 2nd International Meeting on Advanced Technologies in Energy and Electrical Engineering (IMAT3E), Tunis, Tunisia, 28-29 November, 2019. **(Communication Orale).**
- **El Mrabet**, M. Benzina, and H. Zaitan, « Landfill leachate treatment using a sequence of Fenton and adsorption processes », La Deuxième Édition du Congrès International des Études sur l'Eau et l'Environnement (CI3E'19), Nador, Morocco, 14-15 November 2019. **(Communication Orale).**
- **El Mrabet**, Z. Bencheqroun, Z. Chaouki, M. Kachabi, M. Nawdali, F. Khalil, B. Ihssane, and H. Zaitan, « Landfill leachate treatment from Fez city (Morroco) using Photo-Fenton: process optimization using Box–Behnken design », 5ème édition des Journées Internationales des Matériaux et de l'Environnement (JIME2019), Agadir, Morocco, 14-15 March 2019. **(Poster).**
- **El Mrabet**, M. Kachabi, Z. Bencheqroun, F. Khalil, M. Nawdali, M. Benzina, and H. Zaitan, « Treatment of Landfill Leachate from Fez City by Hybrid Process of Fenton-Like and Adsorption », 3ème Séminaire Sciences et Technologies à Membranes (SSTM3), Faculty of Sciences and Techniques of Fez, Morocco, 6 March 2019. **(Poster).**
- **El Mrabet,** Z. Bencheqroun, M. Kachabi, Z. Chaouki, M. Nawdali, H. Zaitan, « Treatment of Landfill Leachate from Fez City Using Coagulation-flocculation and Adsorption Processes », 4ème Rencontre Nationale des Jeunes Chercheurs en Sciences de l'Ingénieur (RNJC-SI'18), Faculty of Sciences and Techniques of Fez, Morocco, 4-5 December 2018. **(Poster).**
- Z. Bencheqroun, **I. El Mrabet**, Z. Chaouki, M. Kachabi, M. Nawdali, I. C. Neves, H. Zaitan, « Applicability of Naturally Adsorbents for The Removal of Textile Dyes from Aqueous Waste », 4ème Rencontre Nationale des Jeunes Chercheurs en Sciences de l'Ingénieur (RNJC-SI'18), Faculty of Sciences and Techniques of Fez, Morocco, 4-5 December 2018. **(Poster).**
- M. Kachabi, **I. El Mrabet**, Z. Bencheqroun, Z. Chaouki, M. Nawdali, H. Zaitan, « Traitement des Polluants des Eaux Usées par le Procédé d'adsorption sur Charbon Actif en Poudre (CAP) », 1er Congrès International: Geosciences, Ressources Naturelles & Environnement (CIGREN 2018), Multidisciplinary Faculty of Taza, Morocco, 12-13 November 2018. **(Communication Orale).**
- **El Mrabet,** Z. Chaouki, Z. Bencheqroun, M. Kachabi, M. Nawdali, H. Valdés, and H. Zaitan, « Treatment of landfill leachate from Fez city (Morocco) using Fenton and photo-Fenton

processes », 3rd Colombian Congress of Advanced Oxidation Processes, University of the Amazon, Florencia-Caquetá, Colombia, 31 October – 2 November 2018. **(Poster).**

- **El Mrabet**, M. Nawdali, F. Khalil, B. Ihssane, M. Benzina and H. Zaitan, « Fenton and photo-Fenton of landfill leachate from Fez city (Morroco): processes optimization using Box–Behnken design », 7th International Meeting on Chemometric and Quality (7RICQ), Faculty of Science and Techniques, Fez Morocco, 24-25 October 2018. **(Poster).**
- **El Mrabet**, Z. Bencheqroun, Z. Chaouki, M. Kachabi, M. Nawdali, and H. Zaitan, **«** Use of Combination of Coagulation and Adsorption for the Landfill Leachate Treatment from Fez City », International Conference: Mediterranean Meeting on Materials and Applications (3MA-2018), Faculty of Sciences and Techniques of Fez, Morocco, 18-19 October, 2018. **(Poster).**
- Z. Bencehqroun, H. Zaitan, M. Kachabi, M. Nawdali, **I. El Mrabet,** I. C. Neves, « Use of Naturel Clay for Adsorption of Textiles Dyes », International Conference: Mediterranean Meeting on Materials and Applications (3MA-2018), Faculty of Sciences and Techniques of Fez, Morocco, 18-19 October, 2018. **(Communication Orale).**
- **El Mrabet**, M. Nawdali, A. Harrach M. Ijjaali, F.Khalil, H. Valdés, and H. Zaitan, « Leachate treatment of Fez landfill by Fenton-like and photo-Fenton-like processes ». The 5th Edition of the International Conference on the Valorization of Waste for Sustainable Development under the theme: "Sustainable management of solid and liquid waste and prevention of pollution", Faculty of Sciences of Fez / Sidi Mohamed Ben Abdellah University, Fez, Morocco, 11-12 May 2018. **(Communication Orale).**
- M. Kachabi, **I. El Mrabet**, M. Nawdali, H. Zaitan, « Treatment of wastewater from Fez region by coagulation-flocculation process (COAFLO) ». The 5th Edition of the International Conference on the Valorization of Waste for Sustainable Development under the theme: "Sustainable management of solid and liquid waste and prevention of pollution", Faculty of Sciences of Fez / Sidi Mohamed Ben Abdellah University, Fez, Morocco, 11-12 May 2018. **(Communication Orale).**
- **El Mrabet**, M. Kachabi, M. Nawdali, M. Ijjaali, F.Khalil, A. El moll, H. Zaitan, « Leachate treatment of Fez landfill by Fenton-like and photo-Fenton-like processes », Les Journées de l'ARCUS-E2D2, Mohammed V University, Rabat, Morocco, 9-11 April 2018. **(Communication Orale).**
- **El Mrabet,** Z. Chaouki, M. Kachabi, M. Nawdali, F. Khalil, H. Zaitan, « Leachate treatment of Fez landfill by aeration process », International Conference on Energy and Environment (IC2E'18), High School of Technology / Sidi Mohamed Ben Abdellah University, Fez, Morocco, 28-29 March 2018. **(Communication Orale).**
- **El Mrabet**, Z. Chaouki, M.Nawdali, F.Khalil, M. Benzina, V.J.P. Vilar, H. Zaitan, « Treatment of landfill leachate from Fez city (Morocco) using Fenton and photo-Fenton processes », The International Conference on Renewable Energy and Energy Efficiency (ICREEE)- Faculty of Sciences and Techniques of Fez, Morocco, November 8-9, 2017. **(Communication Orale).**
- M. Nawdali, H. Zaitan, Z. Chaouki, M. Hadri, Z. Benchaqroune, **I. El Mrabet**, « Evaluation of the performance and behaviour of Iridium based catalyst in the selective catalytic reduction of NO by C_3H_6 for mobile source applications », International Congress of Environmental Engineering and Renewable Energy (ICEERE-2017) – Faculty of Sciences, University Chouaïb Doukkali, El Jadida, Morocco, 10-11 May 2017. **(Poster).**

- M. Nawdali, H. Zaitan, Z. Chaouki, M. Hadri, Z. Benchaqroune, **I. El Mrabet**, « A study of the combustion of diesel soot: characterization of the oxygenated adsorbed species and impact of cerium as an additive compound», International Congress of Environmental Engineering and Renewable Energy (ICEERE-2017) – Faculty of Sciences, University Chouaïb Doukkali, El Jadida, Morocco, 10-11 May 2017. **(Poster).**

Table des matières

Table des matières

Liste des figures
Liste des tableaux
Liste des abréviations

Introduction générale 9

Chapitre I : Synthèse bibliographique

Partie I : Généralités sur les déchets solides et la production du lixiviat 16
Introduction 16
I- Déchets solides urbains ou municipaux 16
II- Types des décharges 18
III- Génération du lixiviat 20
III-1- Phases de formation du lixiviat 20
IV- Composition du lixiviat 22
V- Types du lixiviat 23
V-1- Lixiviat jeune 23
V-2- Lixiviat intermédiaire 24
V-3- Lixiviat stabilisé 24
Partie II : Procédés de traitement du lixiviat 26
I- Procédés biologiques 26
I-1- Traitement anaérobie 26
I-2- Traitement aérobie 27
II- Procédés physicochimiques 28
II-1- Coagulation-floculation 28
II-1-1- Colloïdes et leur stabilité 29
II-1-2- Mécanismes de la coagulation-floculation 31
II-1-3- Facteurs influençant la coagulation-floculation 35
II-1-4- Types de coagulants/floculants 37
II-2- Procédés membranaires 39
II-2-1- Microfiltration (MF) 39
II-2-2- Ultrafiltration (UF) 39
II-2-3- Nanofiltration (NF) 40
II-2-4- Osmose inverse (OI) 40

II-3- Adsorption 41
II-3-1- Types d'adsorption 42
II-3-2- Mécanisme d'adsorption 44
II-3-3- Modélisation de l'adsorption 45
II-4- Procédés d'oxydation avancée (POA) 51
II-4-1- Généralités sur les radicaux hydroxyles 52
II-4-2- Photolyse de H_2O_2 (H_2O_2/UV) 54
II-4-3- Procédés de Fenton et photo-Fenton homogènes 54
II-4-4- Oxydation par les radicaux de Sulfate 60
II-4-5- Avantages et inconvénients de certaines techniques de POA 62
Conclusion 63
Références bibliographiques 64

Chapitre II : Matériel et Méthodes

Introduction 75
I- Produits chimiques et adsorbants utilisés 75
I-1- Réactifs et produits chimiques 75
I-2- Matériaux adsorbants 77
I-2-1- Biomasse (Cupressus Sempervirens) 77
I-2-2- Argile naturelle (Bentonite) 77
II- Site de la décharge et échantillonnage du lixiviat 78
III- Caractérisation physico-chimique du lixiviat 80
III-1- Couleur et odeur 80
III-2- Température 81
III-3- pH 81
III-4- Conductivité électrique 81
III-5- Turbidité 82
III-6- Matières en suspension totales 83
III-7- Spectrophotométrie UV-Visible 83
III-8- Demande Chimique en Oxygène (DCO) 84
III-9- Demande biologique en oxygène (DBO) 85
III-1- Nitrates ($N\text{-}NO_3^-$) 85
III-2- Nitrites ($N\text{-}NO_2^-$) 86
III-3- Azote Ammoniacal 86

III-4- Sulfates 87
III-5- Chlorures 87
III-6- Phosphores 87
III-7- Métaux lourds 87
IV- Techniques de caractérisation des matériaux 88
IV-1- Méthode de Boehm (Dosage des fonctions de surface) 89
IV-2- pH du point de charge zéro (pH_{PZC}) 89
IV-3- Microscopie électronique à balayage MEB-EDX 90
IV-4- Diffraction des rayons X (DRX) 91
IV-5- Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) 92
IV-6- Analyse par adsorption-désorption de N_2 (surface spécifique, volume et taille des pores). 93
V- Protocoles et dispositifs pour le traitement du lixiviat 95
V-1- Coagulation-floculation 95
V-2- Traitement aérobie et anaérobie 96
V-3- Fenton et photo-Fenton 97
V-4- Oxydation chimique par persulfate activé au Fe(II) 98
V-5- Adsorption 99
VI- Méthodologie de surface de réponse 100
Conclusion 101
Références bibliographiques 102

Chapitre III : Caractérisation des lixiviats

Introduction 107
I- Caractérisation des lixiviats stabilisé et jeune 107
I-1- Spectres UV-visible 107
I-2- Paramètres physico-chimiques 109
Conclusion 116

Chapitre IV : Traitement du lixiviat par des procédés d'oxydation avancée

I- Procédés de Fenton et photo-Fenton 118
I-1- Contexte 118
I-2- Résumé de l'étude 118
II- Optimisation du procédé Fenton par le plan de surface de réponse Box-Behnken 119
II-1- Contexte 119
II-2- Résumé de l'étude 120
III- Oxydation avancée par les radicaux de sulfate 120
III-1- Contexte 120
III-2- Résumé de l'étude 121
Conclusion 123

Chapitre V : Traitement du lixiviat par des procédés combinés

Introduction 127
I- Combinaison des procédés de coagulation-floculation et d'adsorption par une biomasse locale 128
I-1- Contexte 128
I-2- Résumé de l'étude 129
II- Combinaison des procédés Fenton et adsorption sur la bentonite 130
II-1- Contexte 130
II-2- Résumé de l'étude 131
III- Combinaison du procédé d'aération et procédé Fenton pour le traitement du lixiviat jeune 131
III-1- Contexte 131
III-1- Résumé de l'étude 132
Conclusion 133
Références bibliographiques 135
Conclusion générale et perspectives 144

Liste des figures

Figure I-1: Composition des déchets solides par région au monde 17
Figure I-2: Types des déchets solides municipaux 18
Figure I-3: Les changements de la composition des gaz de décharge et du lixiviat au cours des phases de transformation de la matière organique : 1= phase aérobie ; 2= phase anaérobie ; 3= phase méthanogène instable ; 4= phase méthanogène stable (Bove et al. 2015).....21
Figure I-4: Représentation graphique de la double couche électrique.....30
Figure I-5: Mécanismes de coagulation et de floculation.....34
Figure I-6: Représentation schématique des processus d'adsorption et de désorption 43
Figure I-7: Schéma du processus d'adsorption en monocouche (A) et en multicouche (B) 43
Figure I-8: Etapes d'adsorption Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau.....45
Figure I-9: Classification des allures des isothermes d'équilibre d'adsorption selon leur allure (Giles et al. 1974).....49
Figure I-10: Mécanisme de réaction du procédé Fenton (Zhang et al. 2019).....55
Figure I-11: Mécanisme des réactions du procédé photo-Fenton (Zhang et al. 2019) 56

Figure II-1: Cônes du Cupressus Sempervirens brutes et broyés 77
Figure II-2: Bentonite naturelle en poudre 78
Figure II-3: Photos des bassins de stockage du lixiviat de la décharge publique de Fès (a), source de prélèvement du lixiviat jeune (b) et du lixiviat stabilisé (c).....79
Figure II-4: pH-mètre « Electrocinics LTD - JENCO » 81
Figure II-5: Conductimètre « inoLab - WTW » 82
Figure II-6: Turbidimètre « HI 88713 - ISO HANNA » 82
Figure II-7: Spectrophotomètre UV-Visible « UV-6300PC – VWR » 83
Figure II-8: Réacteur de DCO « ISCO RECOD ».....84
Figure II-9: Incubateur pour la mesure de la DBO_5 « OxyTop IS 6 - WTW » 85
Figure II-10: Spectromètre ICP-AES « HORIBA Jobin Yvon – OVOU 1048 - ACTIVA » 88
Figure II-11: Appareil de MEB « Quanta 200 FEI », CIF.....90
Figure II-12: MEB-EDX « Quattro ESEM », CNRST.....91
Figure II-13: Diffractomètre des rayons X « X'Pert PRO - PANalytical » 92
Figure II-14: Spectrophotomètre Infrarouge à Transformé de Fourier (IRTF) « VERTEX 70 » 93
Figure II-15: Analyseur de surface spécifique « ASAP 2020 - Micromeritics » 95
Figure II-16: Floculateur portatif « Velp Scientifica ; FP4 » utilisé pour le jar test.....96
Figure II-17: Schéma du dispositif de traitement aérobie et anaérobie 96
Figure II-18: Schéma représentatif du photoréacteur 98
Figure II-19: Plan de Box-Behnken pour l'optimisation de trois variables (Bezerra et al. 2008) 101

Figure III-1: Spectres UV-visible des échantillons du LJ et LS dilués 25X..... 108

Liste des tableaux

Tableau I-1 : Caractéristiques de différents types des lixiviats 25
Tableau I-2: Catégories des coagulants 38
Tableau I-3: Coagulants naturels 38
Tableau I-4: Caractéristiques de la séparation membranaire pour le traitement des lixiviats 41
Tableau I-5: Comparaison entre l'adsorption physique et chimique 44
Tableau I-6: Formes linéaires et non linéaires des modèles cinétiques 47
Tableau I-7: Classification des procédés d'oxydation avancée.....53
Tableau I-8: Principales technologies d'oxydation avancées utilisées dans le traitement des eaux usées avec leurs principales réactions et produits chimiques utilisés 54
Tableau I-9: Comparaison entre les procédés d'oxydation avancée 62

Tableau II-1: Liste des produits chimiques utilisés.....76

Tableau III-1: Caractérisation physico-chimique des échantillons du lixiviat jeune pour trois prélèvements pendant l'année 2017.....110
Tableau III-2: Caractérisation physico-chimique des échantillons du lixiviat stabilisé pour trois prélèvements de l'année 2017.....113

Liste des abréviations

AF : Acides fulviques

AGV : Acides gras volatils

AH : Acides humiques

COP : Conference of Parties

COT : Carbone organique total

CS : Cupressus Sempervirens

DBO_5 : Demande biologique en oxygène

DCO : Demande chimique en oxygène

DSM : Déchets solides municipaux

MEST : Matières en suspension totales

PAC : Polyaluminum chloride

PAC : Chlorure de polyaluminium

PFC : Chlorure polyferrique

PFC : Polyferric chloride

PFS : Polyferric sulfate

PFS : Sulfate polyferrique

POA : Procédés d'oxydation avancée

Introduction générale

Introduction générale

La croissance démographique, l'évolution du mode de vie de la population en termes de production et de consommation ainsi que l'augmentation et l'amélioration du degré d'industrialisation sont toujours accompagnés de rejet d'énormes quantités de déchets. Ces déchets présentent de nombreux impacts néfastes sur la santé de l'Homme ainsi que sur l'environnement. Actuellement, la gestion de ces rejets constitue une préoccupation majeure pour les tous les pays émergents. Ainsi au Maroc, 6.85 millions tonnes de déchets ménagers et assimilés sont produits annuellement, dont 78.5% sont produits par la population urbaine (Ministère de l'Enérgie, des Mines et de l'Environnement 2019).

Conscient des enjeux environnementaux et économiques liés à la problématique des déchets, le Maroc s'est engagé à renforcer et structurer le secteur de gestion de déchets par la mise en œuvre d'une politique nationale visant le développement durable et l'optimisation de la gestion des déchets et la promotion de l'activité industrielle propre. Ainsi, des efforts successifs sont déployés par la société civile et par le gouvernement en vue d'assurer une gestion durable de déchets solides à travers la mise en place des programmes d'action nationaux, et la mise en application des textes législatifs visant à garantir la propreté des villes et la préservation du patrimoine naturel, en concrétisant ainsi les objectifs de la stratégie nationale du développement durable (SNDD) et en respectant les engagements internationaux du Maroc (sommet de Rio de 1992, Accord de Paris 2015, et la COP22 à Marrakech en 2016).

En effet, la stratégie nationale de réduction et de valorisation des déchets (SNRVD) initiée en 2019 et le programme national des déchets ménagers (PNDM) développé et lancé en 2008 visent essentiellement à développer des filières de valorisation des déchets, à assurer un taux de collecte des déchets ménagers de 90% et à atteindre un taux de recyclage de 20% et une valorisation supplémentaire, sous différentes formes, d'au moins 30% à l'horizon de 2022 à travers le développement de la filière de « tri-recyclage-valorisation ». Cependant, l'efficacité de ces actions demeure limitée par l'existence de plusieurs défis et obstacles. A titre d'exemple, le taux de valorisation des déchets ménagers n'a atteint que 6% en 2015 de la quantité totale produite par an selon le rapport de synthèse de la Stratégie Nationale de Réduction et de Valorisation des Déchets issu en Mars 2019 (Secrétariat d'Etat auprès du Ministre de l'Energie, des Mines et du Développement Durable 2019).

L'enfouissement et le stockage des déchets solides dans les décharges publiques contrôlées est le mode le plus utilisé pour leur gestion. Cette stratégie doit permettre non seulement une gestion efficace des déchets mais aussi le traitement après drainage et récupération des deux effluents qui sont les biogaz et les lixiviats. Ces derniers résultent de la dégradation des déchets liés à des réactions biologiques et physico-chimiques complexes sous l'effet de l'infiltration des eaux de pluie, et se chargent donc par des polluants organiques et minérales caractérisés par leur diversité, complexité, et toxicité. La présence d'énormes quantités des lixiviats non traités présente un inconvénient majeur pour les décharges vue la difficulté de leur stockage et leur gestion, ainsi que les grands risques environnementaux et sanitaires en cas de débordement des bassins de stockage de ces effluents. Par conséquent, le traitement préalable de ce genre de polluants avant d'être rejetés vers le milieu naturel devient de plus en plus une exigence et un défi majeur pour les scientifiques et les industriels, afin d'éviter tout risque de contamination environnementale ou sanitaire en respectant les normes exigées par la réglementation Marocaine concernant les rejets liquides (Bulletin Officiel 2018).

Les lixiviats ont fait l'objet ces dernières années de nombreux travaux de recherche indépendamment de leurs natures et compositions (Meroufel-zenasni 2015) (Sniffen 2017). Différents procédés de traitement classiques biologiques et/ou physico-chimiques ont été développés pour limiter la pollution par les lixiviats comme la coagulation floculation (Chaouki et al. 2017a), les procédés biologiques aérobies et anaérobies (van Turnhout et al. 2018) (Abouri et al. 2016), l'adsorption (Shadi et al. 2020) (Chaouki et al. 2017b),…etc. et des procédés d'oxydation avancée POA (Xu et al. 2018) (Gautam et al. 2019). Les traitements aérobies restent moins performants car ils exigent une grande période d'aération, consomment énormément d'énergie et produisent des boues en excès. Il s'ajoute à cela une forte inhibition microbienne liée à la teneur élevée en azote ammoniacal. Les procédés biologiques anaérobies, malgré leur simplicité et leur faible coût, ne conduisent pas à des résultats satisfaisants. En outre, les procédés physico-chimiques tels que la coagulation floculation, l'adsorption et l'oxydation avancée sont efficaces. Néanmoins, ils ne permettent pas une diminution totale de la charge polluante des lixiviats (Mojiri et al. 2017).

Il en ressort ainsi que bien que ces procédés aient montré leur grande efficacité vis-à-vis de la dépollution des eaux usées, leur utilisation à l'état individuel pour traiter les lixiviats des décharges publiques semble dépendre essentiellement des contraintes socio-économiques entrainant des performances limitées pour ces traitements. Cependant, des procédés hybrides couplant deux ou

plusieurs procédés d'épuration de la charge polluante élevée du lixiviat ont été moins étudiés. Le choix de la combinaison des procédés appliqués dépend essentiellement de la nature et de l'âge du lixiviat ainsi que de sa charge en polluants (Fudala-Ksiazek et al. 2018). Il a été rapporté que les traitements biologiques sont favorables pour les lixiviats jeunes tandis que les traitements physico-chimiques sont plus adaptés aux lixiviats stabilisés. Les procédés d'oxydation avancée (POA) permettent également de traiter ces polluants. Il s'agit de technologies basées sur la production d'espèces réactives oxydantes non sélectives permettant l'oxydation d'un grand nombre de polluants organiques. En revanche, les POA ne peuvent pas être utilisés seuls comme procédés de traitement de lixiviat et leur combinaison à d'autres types de procédés tels que le procédé biologique ou la technique d'adsorption sur des matériaux naturels pourrait être considérée comme une technologie efficace d'abattement du lixiviat et par la suite une solution économiquement viable.

Plus récemment, les lixiviats ont fait l'objet d'un travail de recherche au Laboratoire des Procédés, Matériaux et Environnement (LPME) dans le cadre d'une thèse (Chaouki 2019). L'étude a visé à mettre en place un nouveau procédé hybride couplant la coagulation-floculation et l'adsorption puis la coagulation-floculation et les procédés d'oxydation avancée pour le traitement de lixiviat provenant de la plus grande décharge publique au Maroc : décharge publique de Mediouna à Casablanca DPMC. Ces procédés ont été menés sur la poudre de charbon actif CAP et la poudre brute de l'écorce de palmier PBP comme matériaux adsorbants. Ces traitements appliqués dans les conditions optimales pour chaque méthode ont conduit à un meilleur résultat ; à savoir une réduction de 80 % de sa charge polluante et de l'intensité de couleur. Nous avons estimé que ces résultats sont très probants et encourageants et nous avons continué le travail de recherche dans la même perspective pour développer différents procédés prototypes combinés dont le but est de mettre au point une technologie efficace d'abattement de la charge polluante des lixiviats qui soit une alternative adaptée, économiquement rentable pour la protection de l'environnement et la valorisation des ressources agricoles et minérales dans les techniques de traitement à base d'adsorption.

Dans le cadre du travail de la présente thèse, le choix a porté sur le lixiviat de la décharge publique contrôlée de la ville de Fès (DPCF) du fait qu'elle est un site parmi ceux qui souffrent du problème de gestion des lixiviats. Elle génère des quantités importantes de ces effluents liquides. Ainsi, il a été rapporté que la DPCF reçoit plus de 1000 tonnes par jour de déchets de toute nature.

Le but de cette thèse est donc la caractérisation physico-chimique des lixiviats prélevés de DPCF et l'optimisation de différents procédés seuls ou combinés suggérés pour leur traitement.

La structure de la thèse est organisée en cinq chapitres présentés ci-dessous :

- Le 1er chapitre présente une synthèse bibliographique sur les déchets solides urbains, leur classification et leur gestion. Il porte également sur la génération du lixiviat, ses phases de formation, sa composition, ses types et les procédés de son traitement.
- Le 2ème chapitre est dédié à une description de l'ensemble des matériels et des méthodes mises en œuvre pour réaliser les différents tests expérimentaux ainsi que les outils mathématiques et statistiques utilisés pour l'optimisation des résultats obtenus. Les pilotes de traitement de lixiviat sont également décrits dans ce chapitre.
- Le 3éme chapitre est consacré aux résultats relatifs à la caractérisation des deux échantillons de lixiviat prélevés de la décharge contrôlée de la ville de Fès.
- Le 4éme chapitre décrit les résultats de l'application de traitement du lixiviat stabilisé par les procédés d'oxydation avancée : Fenton, photo-Fenton et oxydation par persulfates activés par Fe^{2+} et UV-A.
- Le 5éme chapitre expose les résultats des procédés combinés : coagulation-floculation + adsorption sur une biomasse de type Cupressus Sempervirens et Fenton + adsorption sur l'argile de bentonite appliqués pour le traitement du lixiviat stabilisé, et l'aération + Fenton appliqué sur le lixiviat jeune.

Finalement, une conclusion générale récapitule l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus à l'issue de cette étude, puis des perspectives sont proposées à la fin de ce manuscrit.

Références bibliographiques

Abouri M, Souabi S, Bahlaoui MA, Zouhir F, Baudu M, Moharram R, Pala A (2016) Aerobic treatment of leachate from municipal solid waste in Morocco. In: Waste and Resource Management - Proceedings of the Institution of Civil Engineers. pp 92–100

Bulletin Officiel (2018) 22 Janvier 2018 - N°6641 - Arrêté conjoint n°3286-17_AR. Maroc

Chaouki Z (2019) Traitements des lixiviats de la décharge publique de Mediouna par des procédés hybrides impliquant la coagulation, l'adsorption et les procédés d'oxydation avancée. Université Sidi Mohamed Ben Abdellah, Maroc

Chaouki Z, El Mrabet I, Khalil F, Ijjaali M, Rafqah S, Anouar S, Nawdali M, Valdés H, Zaitan H (2017a) Use of coagulation-flocculation process for the treatment of the landfill leachates of Casablanca city (Morocco). J Mater Environ Sci 8:2781–2791 . https://doi.org/http://www.jmaterenvironsci.com/Document/vol8/vol8_N8/297-JMES-Chaouki.pdf

Chaouki Z, Khalil F, Ijjaali M, Valdés H, Rafqah S, Sarakha M, Zaitan H (2017b) Use of combination of coagulation and adsorption process for the landfill leachate treatment from Casablanca city. Desalin Water Treat 83:262–271 . https://doi.org/10.5004/dwt.2017.20743

Fudala-Ksiazek S, Pierpaoli M, Luczkiewicz A (2018) Efficiency of landfill leachate treatment in a MBR/UF system combined with NF, with a special focus on phthalates and bisphenol A removal. Waste Manag 78:94–103 . https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.05.012

Gautam P, Kumar S, Lokhandwala S (2019) Advanced oxidation processes for treatment of leachate from hazardous waste landfill : A critical review. J Clean Prod 237:117639 . https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.117639

Meroufel-zenasni B (2015) Adsorption des polluants organiques et inorganiques sur des substances naturelles : Kaolin, racines de Calotropis procera et noyaux de dattes. Université de Lorraine, France

Ministère de l'Enérgie, des Mines et de l'Environnement D de l'Environnement (2019) Programme National des Déchets Ménagers. Maroc

Mojiri A, Ziyang L, Hui W, Ahmad Z, Mohd R, Abu SS, Kindaichi T, Abdul H, Farraji H, Tajuddin RM, Abu Amr SS, Kindaichi T, Aziz HA, Farraji H (2017) Concentrated landfill leachate treatment with a combined system including electro-ozonation and composite adsorbent augmented sequencing batch reactor process. Process Saf Environ Prot 111:253–262 . https://doi.org/10.1016/j.psep.2017.07.013

Secrétariat d'Etat auprès du Ministre de l'Energie, des Mines et du Développement Durable chargé du DD (2019) Strategie Nationale de Reduction et de Valorisation des Dechets au Maroc - Rapport de synthèse. Maroc

Shadi AMH, Kamaruddin MA, Niza NM, Emmanuel MI, Hossain MS, Ismail N (2020) Efficient treatment of raw leachate using magnetic ore iron oxide nanoparticles Fe_2O_3 as nanoadsorbents. J Water Process Eng 38:101637 . https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101637

Sniffen KD (2017) Use of Algae in a Landfill Leachate Treatment System. Drexel University, USA

van Turnhout AG, Brandstätter C, Kleerebezem R, Fellner J, Heimovaara TJ (2018) Theoretical analysis of municipal solid waste treatment by leachate recirculation under anaerobic and aerobic conditions. Waste Manag 71:246–254 . https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.09.034

Xu Q, Siracusa G, Di Gregorio S, Yuan Q (2018) COD removal from biologically stabilized landfill leachate using Advanced Oxidation Processes (AOPs). Process Saf Environ Prot 120:278–285 . https://doi.org/10.1016/j.psep.2018.09.014

Chapitre I : Synthèse bibliographique

Ce chapitre envisage dans sa première partie les généralités sur les déchets solides et la production du lixiviat où la classification des déchets solides urbains et des types des décharges est suggérée, ainsi que les phases de formation de lixiviat, sa composition et ses types. Dans la deuxième partie du chapitre, les principaux procédés du traitement du lixiviat sont présentés où ils sont classés en ses deux grandes catégories : Procédés biologiques et Procédés physico-chimiques.

Partie I : Généralités sur les déchets solides et la production du lixiviat

Introduction

Les déchets solides sont une source de contamination et de pollution de l'air, du sol et des ressources hydriques. Leur rejet excessif sans aucun traitement préalable contribue à une dégradation du milieu récepteur et de l'environnement en général. Il a été rapporté que le coût de la dégradation environnementale à l'échelle nationale est estimé à 3,52% du PIB, soit 32,5 milliards de Dhs. Actuellement, seulement 37% des déchets générés sont mis en décharges contrôlées, tandis que la majorité est déversée dans des décharges sauvages présentant ainsi une source d'émission des gaz à effet de serre (méthane et d'autres émanations gazeuses toxiques).

Par ailleurs, il a été constaté que l'écoulement et l'infiltration des lixiviats produits au niveau des dépotoirs sauvages et des déchets non contrôlés conduisent à la pollution et la dégradation de la qualité des eaux. De plus, l'enfouissement et l'incinération illégaux des déchets sont aussi des sources de contamination, de dégradation et de pollution des sols, de l'eau et de l'air. Une gestion saine s'avère donc nécessaire pour réduire voire même éliminer tous les risques environnementaux.

Le présent chapitre est dédié à une synthèse bibliographique qui mettra la lumière sur les éléments essentiels permettant d'appréhender le contenu du présent travail. En effet, cette partie de la thèse dresse un état de l'art étendu principalement sur les lixiviats, leurs origines, leurs types ainsi que leurs procédés de traitement.

I- Déchets solides urbains ou municipaux

Les déchets solides municipaux (DSM), appelés aussi ordures, contiennent non seulement des déchets ménagers ou domestiques, mais peuvent également contenir des déchets commerciaux et industriels à l'exception des déchets industriels dangereux qui sont collectés par les services d'assainissement communautaires (Vithanage et al. 2014).

Les taux de génération de ces déchets sont influencés par le développement économique, le degré d'industrialisation, les habitudes publiques et le climat local. En règle générale, plus le développement économique et le taux d'urbanisation sont élevés, plus la quantité de déchets solides produite est élevée. Le niveau de revenu et l'urbanisation sont fortement corrélés et, à mesure que les revenus et le niveau de vie augmentent, la consommation de biens et de services augmente en

conséquence, ce qui engendre un effet proportionnel sur la production de déchets (Benítez et al. 2008) (Cerminara and Cossu 2018).

La figure I-1 illustre la composition moyenne des DSM dans plusieurs régions du monde. Les pays à revenu intermédiaire et à faible revenu produisent plus de DSM riches en matières organiques (environ 60%), tandis que les pays à revenu élevé produisent plus de papier, de plastique, de verre et de métaux (Cerminara and Cossu 2018).

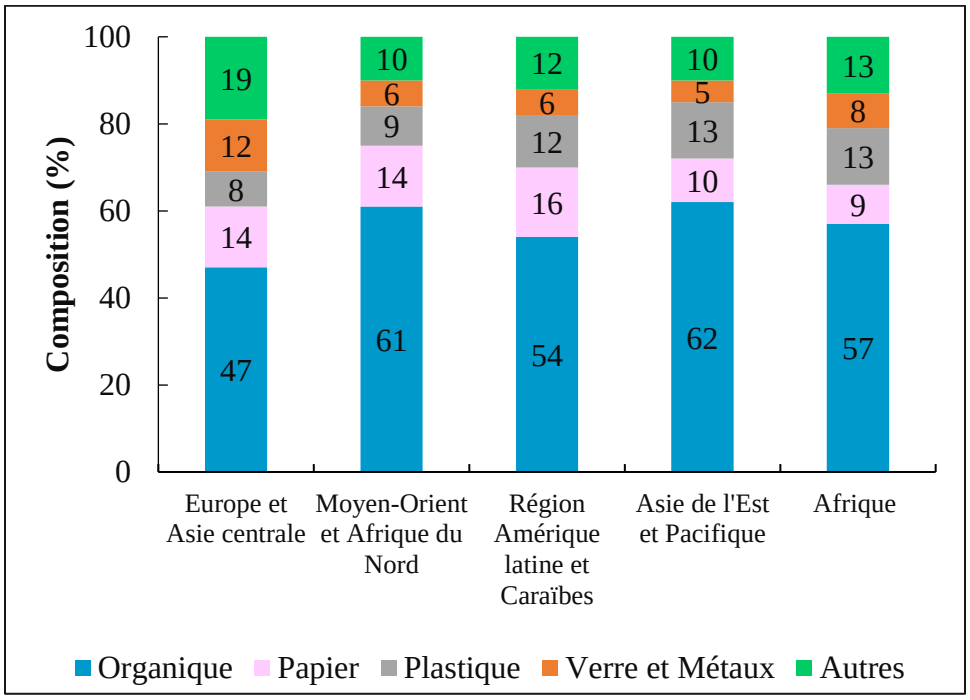


Figure I-1: Composition des déchets solides par région au monde

Dans de nombreux pays, les déchets solides urbains sont générés par trois sources principales : 1) les déchets solides domestiques (des ménages et des espaces publics, y compris les déchets collectés dans les bâtiments résidentiels, les poubelles, les rues, les zones marines et les parcs de campagne); 2) les déchets solides commerciaux (des magasins, des restaurants, des hôtels, des bureaux et des marchés dans les lotissements privés); et 3) les déchets solides industriels (industries, mais ne comprennent pas les déchets de construction et de démolition, les déchets chimiques ou autres déchets spéciaux).

Les DSM peuvent en outre être regroupés en cinq catégories différentes (Figure I-2) et diverses techniques ont été développées et pratiquées pour la gestion des DSM dans le monde entier, telles

que l'incinération, les réacteurs anaérobies et la gazéification. Cependant, les DSM finissent finalement dans les décharges dans la plupart des cas (Vithanage et al. 2014).

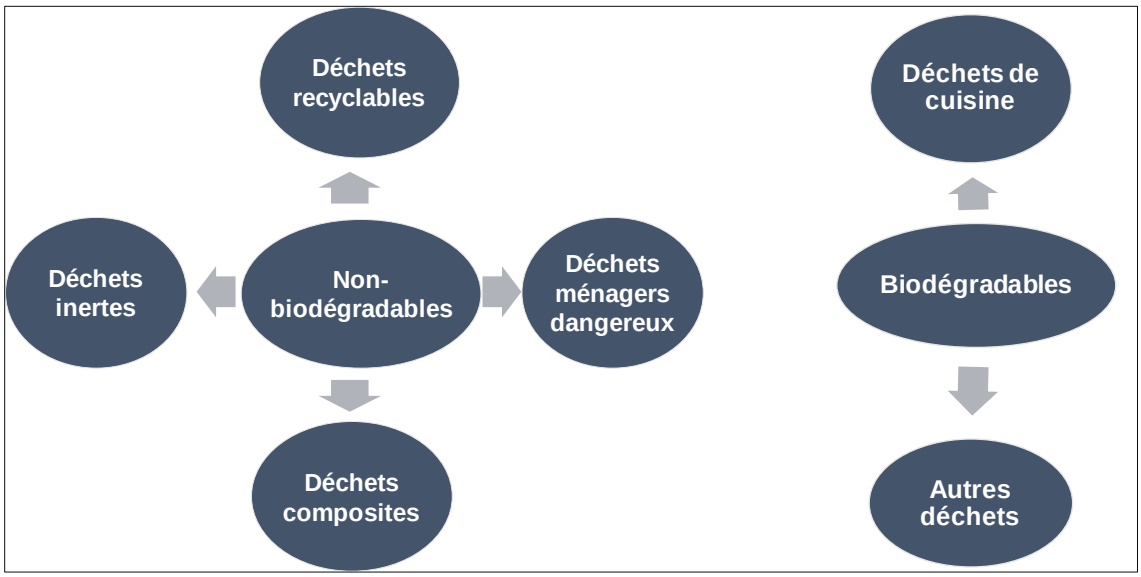


Figure I-2: Types des déchets solides municipaux

Les DSM qui sont principalement éliminés dans les décharges peuvent prendre des décennies voire des centaines d'années pour une dégradation complète, subissant des variations physiques, chimiques et biologiques complexes, puis convertis en liquides et gaz en termes de lixiviats et de gaz de décharge dans le cadre du processus de biodégradation. En particulier, les lixiviats générés se déversent facilement dans la chaîne alimentaire par l'infiltration des sols et des eaux de surface, ce qui menace gravement la santé humaine et la sécurité environnementale (Youcai 2018a).

II- Types des décharges

Bien qu'il existe plusieurs façons d'éliminer les déchets solides ménagers, la première méthode, et la plus connue, est la mise en décharge. Les décharges sont des zones spécialement créées et excavées, de sorte que les DSM peuvent être placés dans ces zones avec peu ou pas de dommages à l'environnement naturel par la pollution (Milad 2014).

Les décharges peuvent être classées en quatre principaux types (Vithanage et al. 2014) :

- **Décharges ouvertes/sauvages**

Ces types de décharges sont pratiqués encore beaucoup dans les pays en développement. Ils sont considérés comme des sites d'enfouissement de déchets à ciel ouverts sans aucune précaution particulière avec l'absence d'infrastructures qui garantissent la maitrise de la pollution liquide

(lixiviat) et gazeuse (biogaz) et d'un contrôle rigoureux de la nature des déchets enfouis. Au niveau de ces décharges et sous les conditions environnementales, les déchets solides sont soumis à des interactions avec le sol et l'eau pour donner naissance à des composés nuisibles à l'équilibre naturel du milieu environnant (pollution de des eaux, pollution de l'air par les émissions de gaz de fermentation).

Une partie de ces déchets sont souvent brûlés à ciel ouvert en générant une pollution atmosphérique par les émissions de gaz de combustion et sont exposés aux éléments qui propagent les maladies, entourés de piscines d'eau stagnante polluée, les infestations de rats et de mouches avec des animaux domestiques qui se déplacent librement et des familles de charognards qui ramassent les déchets.

- **Décharges contrôlées**

Les décharges contrôlées sont des sites soumis à autorisation en tant qu'installations classées au titre de la protection de l'environnement (ICPE) et soumis à un certain nombre de contraintes d'exploitation. Elles constituent le premier niveau d'amélioration par rapport aux décharges à ciel ouvert (Joseph et al. 2005). Ces types de décharges sont conçus pour pallier les problèmes associés aux décharges sauvages par des aspects opérationnels et de gestion plutôt que par des applications d'ingénierie à coût élevé. Les conditions hydrogéologiques sont prises en compte pour le choix du site. De plus, plusieurs étapes sont prises en considération par rapport au déversement à ciel ouvert. Le drainage et le contrôle des eaux de surface le long de la périphérie du site et la couverture des déchets sont mis en œuvre régulièrement dans des décharges contrôlées afin de prévenir le lixiviat et la pollution liée aux gaz d'enfouissement.

- **Sites d'enfouissement artificiels**

Les sites d'enfouissement artificiels (techniques à écran d'étanchéité artificiel) protègent l'environnement et empêchent la propagation des polluants dans le sol et, éventuellement, de polluer les eaux souterraines. Un site d'enfouissement technique utilise des revêtements en argile ou en polyéthylène pour empêcher les polluants de quitter le site d'enfouissement. Ce type des sites peut réduire le risque de pollution des eaux souterraines, des sols et de l'air.

- **Décharges sanitaires**

Les décharges sanitaires comprennent une série de mesures avancées en matière de conception, de construction, d'exploitation et de post-fermeture permettant d'atteindre un impact positif en matière

de sécurité environnementale et de durabilité. Par conséquent, cette technique exige des ressources financières substantielles par rapport à d'autres méthodes de mise en décharge. Des lignes directrices strictes sont prises en compte en fonction de l'environnement, de la collectivité et du coût du choix du site. L'accent est mis sur la gestion complète du lixiviat et du gaz d'enfouissement pendant l'exploitation. À ces fins, des couches de géomembrane sont utilisées pour éviter la contamination par le lixiviat, et des puits de surveillance et d'extraction des gaz sont utilisés pour la gestion des gaz d'enfouissement. Par conséquent, cette méthode devient le modèle de décharge le plus populaire pour les sites d'élimination ultime dans les pays développés (Ahmed and Lan 2012). Cependant, des indices dus aux fractures du revêtement peuvent entraîner la contamination des eaux souterraines, et la pollution atmosphérique peut se produire suite aux fuites de gaz causées par des ruptures dans le couvercle du site d'enfouissement, ce qui nécessite une surveillance rigoureuse pendant leur conception, leur exploitation et leur post-fermeture (Vithanage et al. 2014).

III- Génération du lixiviat

Les deux principales voies d'émission des polluants provenant des sites d'enfouissement sont le gaz de fermentation de matières organiques présentés dans les déchets (dioxyde de carbone et le méthane) et le lixiviat. La dégradation de la matière organique peut également causer un entassement de la décharge, qui, s'il est inégal, peut endommager la couverture de la décharge et accroître l'infiltration et la production de lixiviat.

Le lixiviat est défini comme tout liquide qui percole à travers les déchets déposés et qui est émis ou contenu dans une décharge. Une combinaison de processus physiques, chimiques et biologiques transfère les polluants des déchets vers le lixiviat en se chargeant de substances chimiques et biologiques : matières organiques dissoutes, macrocomposants inorganiques, métaux lourds, composés organiques xénobiotiques et agents pathogènes (Gavrilescu 2010) (Modin 2012).

III-1- Phases de formation du lixiviat

Dans un site d'enfouissement contenant des quantités importantes de déchets organiques, la biodégradation de la matière organique est le processus dominant qui régit la biogéochimie du site d'enfouissement. La transformation de la matière organique passe par un certain nombre de phases différentes relativement semblables entre les décharges de DSM, bien qu'il existe des hétérogénéités dues à la nature de déchets et de la disponibilité de l'eau à l'intérieur d'un site d'enfouissement. Ces hétérogénéités signifient que différentes parties de la décharge peuvent se

trouver simultanément à différentes phases de dégradation. La délimitation entre les phases et leur appellation n'est pas toujours cohérente dans la littérature où plusieurs classifications ont été rapportées dans la bibliographie (Modin 2012).

Les constituants organiques biodégradables tels que les glucides, les lipides, les matières cellulosiques etc. présents dans les déchets des sites d'enfouissement sont décomposés en quatre grandes phases : la phase aérobie, la phase acide anaérobie, la phase méthanogène initiale et stable et l'oxydation du méthane (Figure I-3) (Oloibiri 2013) (Hanna et al. 2015).

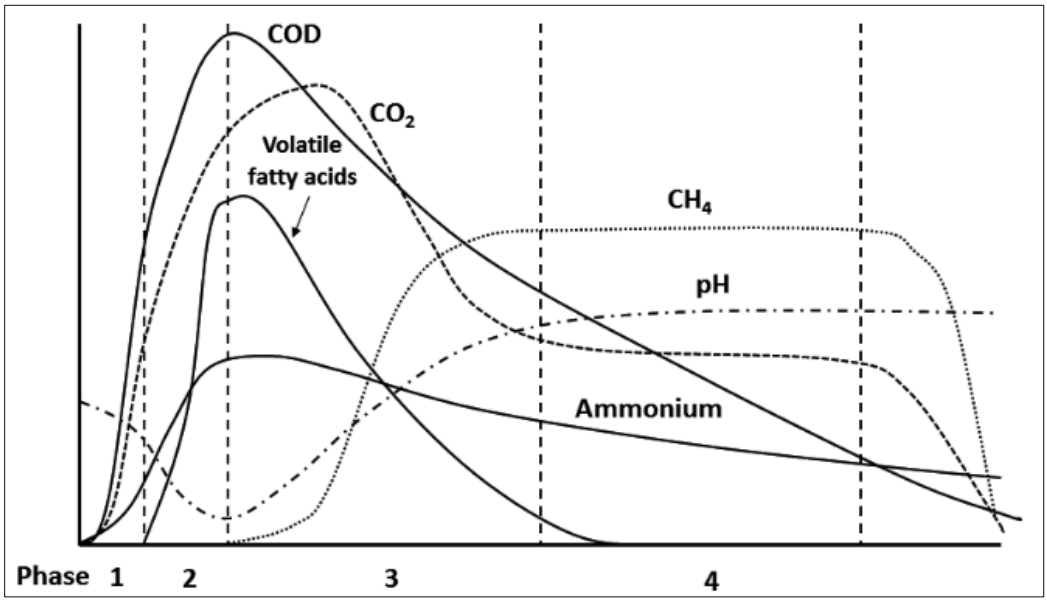


Figure I-3: Les changements de la composition des gaz de décharge et du lixiviat au cours des phases de transformation de la matière organique : 1= phase aérobie ; 2= phase anaérobie ; 3= phase méthanogène instable ; 4= phase méthanogène stable (Bove et al. 2015)

1- Phase aérobie

En cette phase, les bactéries aérobies consomment de l'oxygène tout en dégradant des glucides complexes, des protéines, des lipides et d'autres composés biodégradables présents dans la matière organique. Pendant cette phase, de l'azote gazeux est produit, mais cela diminue avec le temps. D'autre part, la concentration de dioxyde de carbone augmente en raison de la respiration bactérienne. Cette phase est caractérisée par une élévation de température (réactions exothermiques) et peut durer plusieurs jours à quelques mois selon la quantité d'oxygène disponible. Par conséquent, le lixiviat produit est dû au dégagement d'humidité et au court-circuit des précipitations par les déchets (Kjeldsen et al. 2002).

2- Phase anaérobie

La phase anaérobie apparaît juste après épuisement en quelques jours à quelques semaines de l'oxygène présent dans le massif de déchets. Pendant cette phase les produits de la phase aérobie sont transformés en acide acétique, lactique et formique puis en dioxyde de carbone et en gaz hydrogène. En raison de la formation d'acide, le pH dans le site d'enfouissement diminue, ce qui augmente la solubilité de certains composés (azote et phosphore). La phase aérobie se caractérise par une forte demande biologique en oxygène (DBO_5) et demande chimique en oxygène (DCO) mesurées dans le lixiviat.

3- Phase méthanogène

La phase méthanogène initiale est marquée par une augmentation du pH à presque la neutralité. Les acides accumulés pendant la phase anaérobie sont convertis en dioxyde de carbone et en méthane par des bactéries méthanogènes. La consommation d'acides, en particulier d'acide carboxylique, entraîne également une réduction des rapports BOD_5/DCO.

L'étape méthanogène stable commence lorsque la production et la composition du gaz de décharge sont constantes. Ici, la concentration de méthane est la plus élevée, tandis que la DCO est la plus faible. De plus, le rapport BOD_5/DCO diminue également à mesure que la quantité d'acide carboxylique diminue (Kjeldsen et al. 2002). Une production stable de méthane peut durer jusqu'à 20 ans.

4- Phase d'oxydation du méthane

Cette phase est marquée par la consommation de méthane par les bactéries méthanotrophiques entrainant une diminution de volume de méthane dans le site d'enfouissement.

IV- Composition du lixiviat

La qualité et la composition du lixiviat dépendent des types des déchets enfouis et leur degré de décomposition avec le temps, des conditions de la décharge (son emplacement, son âge, son mode de fonctionnement et le degré de compactage utilisé), et du climat (température, précipitations, et évaporation) (Stegmann 2018) (Milad 2014) (Ehrig and Stegmann 2019).

Les travaux réalisés par (Chaouki 2019) (Chaouki et al. 2017) sur les lixiviats de la décharge publique de Mediouna relèvent la présence de différents types et familles de polluants :

- Les matières organiques dissoutes, exprimées généralement en DCO (telles que les acides gras volatils, acides humiques et fulviques, ...) ;

- Les micropolluants organiques (composés aromatiques…) ;
- Les composés minéraux majeurs sous forme ionique (Mg^{2+}, NH_4^+, Fe^{2+}, SO_4^{2-}, PO_4^{3-}…) ainsi que d'autres composés tels que les borates, les sulfites… ;
- Certains micro-organismes pathogènes.

Il est à signaler que les concentrations de ces différents polluants varient d'une façon indéniable d'un site à un autre et même au sein d'une même décharge.

Cependant, les caractéristiques des lixiviats dépendent de nombreux facteurs. Les précipitations sont considérées comme le paramètre le plus dominant qui influence considérablement la composition globale des lixiviats. En effet, l'eau de pluie entre dans la décharge et transporte les polluants dissous dans la phase liquide à partir de la phase solide. Les matières organiques contenues dans les déchets sont décomposées en matières organiques dissoutes (telles que les acides gras volatils), qui pénètrent par la suite dans le lixiviat sous l'action de micro-organismes (Youcai 2018a).

Des processus physico-chimiques tels que la solubilité, la fixation, la complexation, la précipitation, etc., influencent la composition du lixiviat. Les interactions entre les différents processus sont extrêmement complexes et non prévisibles. En conséquence, une prédiction presque précise du débit et de la composition est en général très difficile (Ehrig and Stegmann 2019).

D'autre part, et en règle générale, les paramètres des lixiviats varient en fonction de l'âge de la décharge. Selon l'«âge» de mise en décharge, le lixiviat peut être classé comme jeune ($DBO_5/DCO > 0,6$), intermédiaire et stabilisé/mature ($DBO_5/DCO < 0,3$) (Reshadi et al. 2020) (Baiju et al. 2018).

V- Types du lixiviat

Une décharge jeune est constituée d'une phase acidogène avec une charge organique très élevée (DCO et DBO_5). Au fur et à mesure que la décharge vieillit, les concentrations de la DBO et de la DCO dans le lixiviat diminuent en raison de la minéralisation de la fraction de matière organique (Sil and Kumar 2017) (Hanna et al. 2015).

Suivant le stade d'évolution biologique des déchets, trois types de lixiviats ont été distingués.

V-1- Lixiviat jeune

Ce lixiviat (1 - 5 ans) est caractérisé par un faible pH, une concentration modérée d'azote ammonium, une charge organique élevée biodégradable de poids moléculaire relativement faible,

comme des acides gras volatils (AGV), des valeurs élevées de DCO, du carbone organique total (COT), et de la DBO_5 (Baiju et al. 2018) (Oloibiri 2013). Le rapport de biodégradabilité (DBO_5/DCO) est supérieur à 0,3 ce qui rend le lixiviat jeune susceptible d'être traité par des techniques biologiques (Kamaruddin et al. 2015) (Reshadi et al. 2020).

V-2- Lixiviat intermédiaire

Au fur et à mesure que les années passent, les déchets se stabilisent, la charge organique diminue et les acides gras volatils se réduisent (5 à 30% de la charge du lixiviat) au profit de composés de hauts poids moléculaires, ce qui induit une diminution du rapport de biodégradabilité du lixiviat ($0.1<DBO_5/DCO<0.5$). De ce fait, le pH est voisin de la neutralité et la charge en métaux devient faible (Trabelsi 2012) (Luo et al. 2020).

V-3- Lixiviat stabilisé

Le lixiviat stable formé en phase méthanogène est très riche en azote ammonium en raison de l'hydrolyse et de la fermentation de composés contenant de l'azote, et caractérisé par un pH légèrement basique (>7,5) (Kamaruddin et al. 2015). Les faibles valeurs de la DCO et du rapport de biodégradabilité ($DBO_5/DCO<0,1$), avec un ratio COT/DCO élevé (Li et al. 2010), indiquent que le lixiviat est stabilisé par des processus biochimiques et qu'il est dépourvu de sources d'énergie facilement disponibles pour la croissance microbienne. Les fractions organiques de poids moléculaire élevées, par exemple, les substances humiques sont également prédominantes dans le lixiviat mature. À mesure que le lixiviat vieillit, la taille moléculaire de ces substances humiques (acides humiques et fulviques) augmente (Deng 2009) (Oloibiri 2013).

En effet, la concentration élevée de matières organiques réfractaires de haut poids moléculaire dans le lixiviat stabilisé suggère que les techniques physico-chimiques sont une meilleure option pour leur traitement (Baiju et al. 2018).

Le tableau I-1 résume la classification des types du lixiviat selon certains paramètres physicochimiques (Bakraouy et al. 2017) (Foo and Hameed 2009) (Kurniawan et al. 2006).

Tableau I-1 : Caractéristiques de différents types des lixiviats

Type du lixiviat	**Jeune**	**Intermédiaire**	**Stabilisé**
Age (ans)	<5	5-10	>10
pH	<6.5	6.5-7.5	>7.5
DCO ($mg.L^{-1}$)	>100000	4000-10000	<4000
DBO_5/DCO	0.3-1	0.1-0.5	<0.1
Composés organiques	80% des AGV	5-30% des AGV + AH et AF	AH et AF
NH_3-N ($mg.L^{-1}$)	<400	-	>400
COT/DCO	<0.3	0.3-0.5	>0.5
Azote Kjeldahl ($g.L^{-1}$)	0.1-0.2	-	-
Métaux lourds ($mg.L^{-1}$)	>2	<2	<2
Biodégradabilité	Importante	Moyenne	Faible

Partie II : Procédés de traitement du lixiviat

Le lixiviat comporte de nombreux composants nocifs qui doivent être gérés et traités avant leur rejet. Pourtant, le choix le plus approprié de la technologie de traitement doit être fait en fonction des caractéristiques du lixiviat et de son âge, du taux de son production, et des exigences de son rejet : rejet indirect, rejet direct dans les égouts, ou rejet dans les cours d'eau (Hanna et al. 2015) (Sil and Kumar 2017).

Les procédés de traitement des effluents liquides sont classés généralement en deux grandes catégories : les procédés biologiques et physicochimiques.

I- Procédés biologiques

Les procédés biologiques sont les plus courants dans le monde pour le traitement des lixiviats chargés substances organiques biodégradables et l'azote (Ehrig et al. 2018) (Fitzke et al. 2013).

Les procédés biologiques sont classés comme aérobies et anaérobies selon la nécessité d'une alimentation du milieu de traitement en O_2. Dans le traitement aérobie, les polluants organiques sont principalement transformés en CO_2 et en produits biologiques solides (boues) en utilisant l'O_2 atmosphérique transféré aux effluents. Lors d'un traitement anaérobie, la matière organique est convertie en biogaz et en boues biologiques (Sil and Kumar 2017).

En effet, la dégradation biologique nécessite des méthodes d'optimisation qui impliquent le contrôle du niveau d'oxygène dissous, l'ajout de nutriments, l'augmentation de la concentration de micro-organismes et le maintien des conditions environnementales souhaitées telles que le pH, la température et la turbulence (Townsend et al. 2015).

Les processus biologiques se sont révélés très efficaces pour éliminer les matières organiques et azotées des lixiviats immatures lorsque le rapport DBO/DCO est supérieur à 0,5. Avec le temps, la présence des principaux composés réfractaires (principalement les acides humiques et fulviques) tend à limiter l'efficacité du procédé (Sil and Kumar 2017).

I-1- Traitement anaérobie

Le traitement anaérobie (présence négligeable ou absence d'oxygène) convient pour traiter les effluents organiques à haute résistance, tels que les flux de lixiviats provenant de jeunes lixiviats de décharge à forte concentration de DBO et de DCO (Sil and Kumar 2017).

En condition anaérobie, la plupart des polluants organiques sont décomposés en gaz méthane (jusqu'à 95%), eau, ammoniac, sulfure d'hydrogène, phosphate, sels inorganiques et autres

micromolécules par biodégradation de micro-organismes anaérobies (Youcai 2018b) (Hodaifa et al. 2019).

Contrairement aux processus aérobies, la digestion anaérobie conserve l'énergie et produit très peu de solides, mais souffre de faibles taux de réaction. De plus, il est possible d'utiliser le CH_4 produit pour chauffer le digesteur qui fonctionne généralement à 35°C (Sil and Kumar 2017).

Le processus anaérobie comprend différentes étapes de dégradation et peut être résumé comme suit (Eq. I.1) (Ehrig et al. 2018) :

$$\text{Substances organiques} + H_2O \rightarrow CO_2 + CH_4 + \text{Énergie (chaleur)} + \text{biomasse} \quad \text{(Eq. I.1)}$$

I-2- Traitement aérobie

Les traitements biologiques aérobies dépendent de micro-organismes cultivés dans des environnements riches en oxygène pour oxyder les substances organiques complexes en produits inorganiques simples tels que le dioxyde de carbone, l'eau et la biomasse microbienne. Les processus aérobies peuvent réduire la concentration de matières organiques dégradables d'environ 90% dans l'effluent traité (Townsend et al. 2015) (Hodaifa et al. 2019).

Ces processus sont principalement utilisés pour le traitement des lixiviats afin de réduire les substances organiques biodégradables et les composants azotés. Pendant la phase acétique, les acides gras volatils tels que l'acide acétique, l'acide propionique, l'acide butyrique, etc. sont les principaux composants représentant plus de 70% de la DCO. Avec le passage à la phase méthanogène, les substances organiques sont davantage constituées de molécules plus grosses (acides de type humique et fulvique), qui ont une biodégradabilité faible ou « nulle » au rapport DBO_5/DCO qui passe d'une valeur supérieure à 0,5 à une valeur inférieure à 0,1 (Ehrig et al. 2018).

Les systèmes biologiques aérobies appliqués au traitement de lixiviat comprennent les bassins à boues activées, les contacteurs biologiques rotatifs, les filtres aérobies et les réacteurs aérobies à flux continu (Townsend et al. 2015).

La dégradation biologique aérobie du carbone organique est simplifiée par l'équation généralisée suivante (Eq. I.2) :

$$\text{Carbone organique} + O_2 \rightarrow H_2O + CO_2 + \text{Énergie (chaleur)} + \text{biomasse} \quad \text{(Eq. I.2)}$$

Les procédés à boues activées sont largement utilisés pour le traitement des eaux usées domestiques ou pour le co-traitement des lixiviats. Cependant, cette méthode est efficace pour l'élimination du carbone organique, des nutriments et de la teneur en ammoniac, mais elle s'est avérée, au cours des

dernières décennies, inadéquate pour le traitement du lixiviat des décharges puisqu'elle présente encore certains inconvénients (Ehrig et al. 2018).

- Capacité de décantation des boues inadéquate et nécessité de durées d'aération plus longues
- Demande énergétique élevée et production excessive de boues
- Inhibition microbienne due à une concentration élevée en azote ammoniacal

Pour l'utilisation d'un traitement biologique, seuls les composés biodégradables et azotés peuvent être éliminés. Par conséquent, si les valeurs limites d'effluent DCO requises ne peuvent pas être atteintes au moyen d'un traitement biologique, des étapes de traitement physico-chimique supplémentaires seront nécessaires (Ehrig and Stegmann 2019).

II- Procédés physicochimiques

Dans de nombreux pays, le traitement biologique du lixiviat a été initialement mis en œuvre. Toutefois, les concentrations d'effluents qui sont restées après le traitement biologique, avec une faible demande biochimique en oxygène (DBO) et une demande chimique résiduelle (DCO) relativement élevée, ont entraîné le développement d'un grand nombre de procédés de traitement chimique/physique supplémentaires, voire même pour un remplacement total du traitement biologique. Dans certains cas, le besoin d'éliminer certains composés inorganiques (sels, métaux lourds, etc.) peut nécessiter un traitement chimique/physique ciblé.

Les procédés de traitement physico-chimiques les plus répandus pour le traitement des lixiviats sont les suivants : coagulation-floculation, adsorption, échange d'ions, séparation membranaire, et oxydation avancée.

Ces procédés sont utilisés comme système de prétraitement ou de traitement associés appliqués en combinaison entre eux ou associés à d'autres procédés comme les procédés biologiques (Cossu et al. 2018).

II-1- Coagulation-floculation

Les procédés de coagulation-floculation ont été utilisés avec succès dans le traitement des lixiviats de décharge stabilisés. Ils sont largement utilisés comme prétraitement en amont des procédés biologiques ou membranaires, ou comme étape finale de traitement pour éliminer les matières organiques non biodégradables (Sil and Kumar 2017).

La coagulation fait référence à un processus de séparation basé sur la modification de charge où une réduction partielle ou totale des forces répulsives sur les colloïdes qui a lieu par l'ajout de

produits chimiques spécifiques appelés coagulants. Il peut également être appelé « déstabilisation de colloïdes » qui sont autrement sous forme de suspension stable. Par opposition à cela, la floculation fait référence à un processus, de nature purement physique, dans lequel des particules partiellement ou totalement neutralisées entrent en contact les unes avec les autres pour former des flocs, et une agglomération des flocs a lieu. Les agglomérats sont plus lourds que l'effluent et donc se déposent et se séparent facilement de l'effluent à traiter (Bhandari and Ranade 2014).

II-1-1- Colloïdes et leur stabilité

La stabilité de la suspension dépend des propriétés de surface des colloïdes qui, dans les traitements des effluents liquides, se divisent en deux classes générales hydrophobe et hydrophile (Wang et al. 2004).

Les colloïdes possèdent un rapport surface/masse très élevé et les colloïdes hydrophiles interagissent avec l'eau et sont donc plus exigeants à s'agréger que les colloïdes hydrophobes (Wang et al. 2004).

Dans la plupart des cas, les particules colloïdales acquièrent une charge primaire négative dans un environnement aqueux, ce qui crée des forces répulsives qui séparent les particules et empêchent leur agglomération (Shammas 2005) (Bratby 2006). Les charges superficielles des colloïdes influencent la distribution des ions voisins dans un liquide, de sorte que les contre-ions s'accumulent sur les surfaces des particules en suspension, avec une concentration de contre-ions plus élevée près de la surface que dans la majeure partie du liquide. Cette concentration diminue avec l'augmentation de la distance par rapport à la surface des particules (Figure I-4) (Suopajärvi 2015) (Singh et al. 2009).

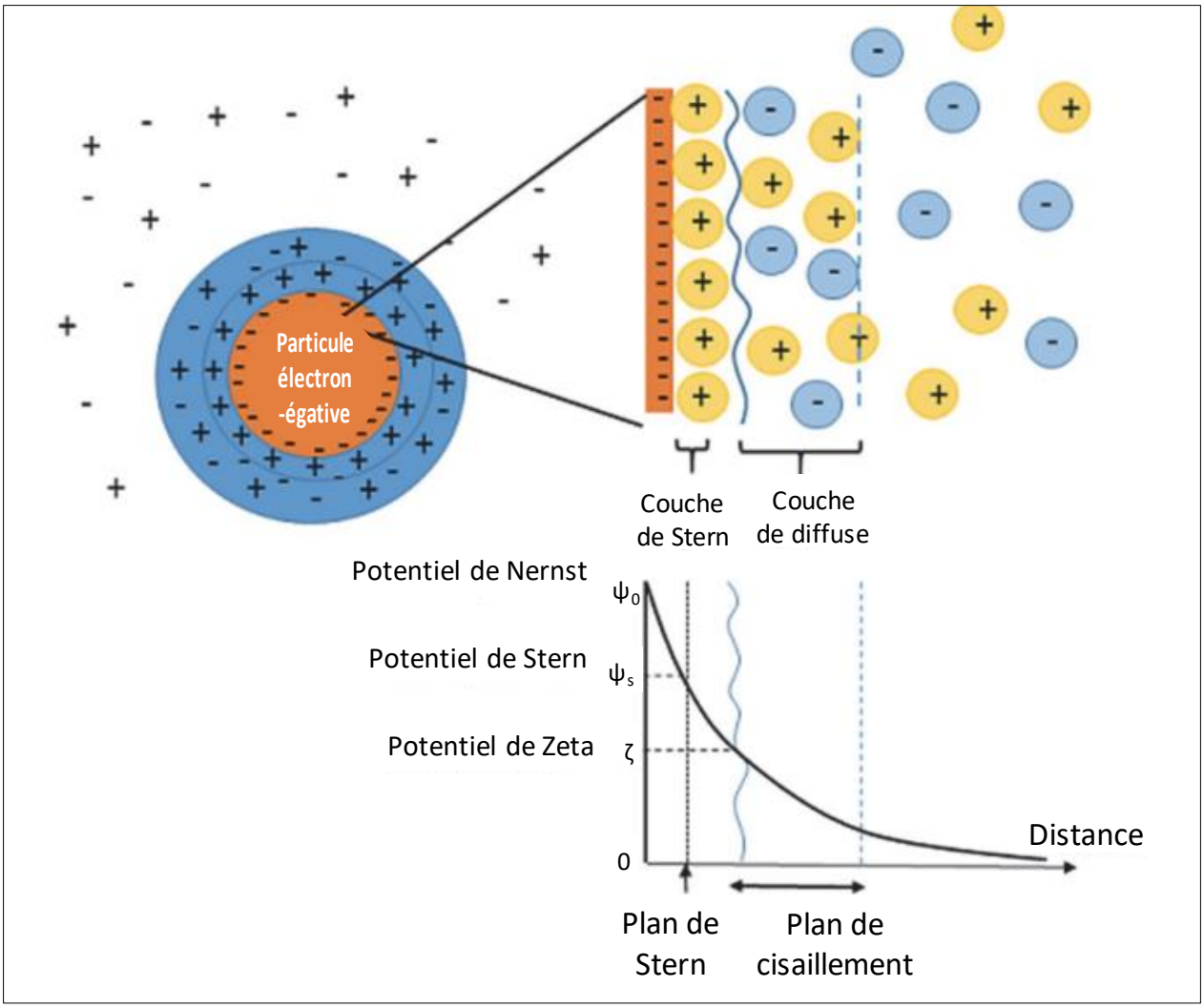


Figure I-4: Représentation graphique de la double couche électrique

Le mouvement thermique (mouvement brownien) et la répulsion ou l'attraction ionique conduisent à la formation d'une double couche électrique constituée d'une surface chargée et d'un excès neutralisant de contre-ions sur des co-ions répartis de manière diffuse dans le liquide environnant (Bratby 2006).

Le potentiel total à la surface d'une particule chargée primaire est appelé potentiel de Nernst (Bratby 2006) (Singh et al. 2009). La couche dense de contre-ions fixés à la surface de la particule primaire est appelée couche de Stern et après cette couche existe une couche diffuse. Seule la couche liée se déplace avec la particule. Il existe un plan de cisaillement entre la couche liée et la couche diffuse, de sorte que la différence de potentiel entre le plan de cisaillement et la solution en vrac, connue sous le nom de potentiel zêta (Figure I-4), détermine le potentiel à la surface de la

particule (Wang et al. 2004). Lorsque le potentiel zêta augmente, la répulsion entre les particules de même charge devient plus forte et la suspension plus stable. L'agrégation des particules se produit en raison de la déstabilisation des particules colloïdales causée par l'ajout d'un coagulant ou d'un floculant hydrosoluble ou par l'augmentation de la force ionique (Singh et al. 2009).

Lors de la coagulation, les particules en suspension sont généralement neutralisées électriquement avec des hydroxydes de fer ou d'aluminium, tandis que lors de la floculation, elles sont liées au moyen de chaînes moléculaires, par exemple (Singh et al. 2009). Lorsque les particules sont suffisamment déstabilisées, elles s'agrégeront en cas de collision avec d'autres particules déstabilisées. Ces collisions peuvent se produire par diffusion brownienne et mouvement fluide (Gregory 2009). La concentration de colloïdes a un effet important sur la posologie requise et l'efficacité de la coagulation (Zouboulis et al. 2008).

Outre la concentration des colloïdes et la quantité du coagulant, le pH a également un effet considérable sur la stabilisation des suspensions colloïdales, car la charge de surface des colloïdes et la prédominance d'une espèce d'hydrolyse particulière de coagulant dépendent largement du pH (Bratby 2006). Le point isoélectrique, qui varie avec la force ionique de la solution, est la valeur de pH à laquelle la charge de surface des colloïdes est neutralisée (Everett 1988, Wang et al. 2004). La présence d'ions H^+ ou OH^- dans la couche déterminant le potentiel peut entraîner une charge de particule plus positive ou moins négative à des valeurs de pH inférieures au point isoélectrique et inversement à des valeurs de pH élevées au-dessus du point isoélectrique (Wang et al.2005).

II-1-2- Mécanismes de la coagulation-floculation

Différents mécanismes ont été proposés pour le processus de coagulation qui sont classés comme suit : neutralisation de charge, coagulation par balayage, pontage et patch de charge (Yang et al., 2016) (Tripathy and De 2006) et dont la présentation graphique simplifiée est donnée par Figure I-5 (Suopajärvi 2015).

II-1-1-1- Neutralisation de charge simple

Les surfaces des colloïdes sont uniformément couvertes de charges négatives. Elles peuvent être complètement neutralisées à une dose spécifique de coagulants, à ce moment, les quantités optimales de coagulants/floculants s'ajouteront proportionnellement à l'augmentation de la concentration initiale des eaux usées/lixiviats en polluants.

La neutralisation de charge par compression de la double couche est réalisée lorsque la floculation est efficace grâce à une augmentation de la force ionique de la solution. L'expression de la longueur

Debye-Huckel, dérivée du modèle de Gouy-Chapman de la double couche électrique (Tripathy and De 2006), est donnée par : $K= (4x10^{-3}e^2NI/\varepsilon kT)^{1/2}$ (Eq. I.3)

où, e = charge électronique

N = nombre d'Avogadro

I = force ionique

ε = permittivité électrique du solvant

k = constante de Boltzman

et T = température absolue.

Lorsque les charges de surface des polluants dispersés sont neutralisées complètement par une dose de floculant donnée, les répulsions électrostatiques sont réduites au minimum. Dans ces conditions, les particules en suspension s'agrègent pour former de gros flocs et donc se déposent, permettant ainsi leur élimination efficace. Ce mécanisme de floculation, appelé « neutralisation de charge simple » (Tebbutt 1998) (Sillanpää et al. 2018), nécessite généralement une dose optimale du floculant dans le système de floculation. Suite à l'addition d'une concentration optimale de floculant, la déstabilisation et l'agrégation se produisent en continu, de sorte que des flocs de grande taille se forment et précipitent. Cependant, lorsque des floculants sont introduits dans les eaux usées/lixiviats en excès, les particules en suspension sont complètement entourées et le potentiel zêta des colloïdes s'écarte ainsi de zéro. Les particules rechargées sont donc à nouveau stabilisées par les effets de répulsion électrostatique et l'efficacité de floculation est en conséquence réduite. Pour éviter cet « effet de re-stabilisation », la concentration optimale de floculants doit être déterminée. De plus, si la neutralisation de charge simple est le mécanisme dominant dans un processus de floculation, la dose optimale de floculant augmentera linéairement en fonction de la turbidité initiale des lixiviats (Guibal et al. 2006) (Yang et al. 2016).

II-1-1-2- Coagulation par balayage

Un mécanisme de coagulation-floculation par balayage a été établi à partir de coagulants inorganiques. Outre l'adsorption des produits d'hydrolyse solubles et la réduction conséquente de la charge des particules, les sels d'aluminium et de fer ont encore un effet important, c'est-à-dire la formation de précipités d'hydroxyde initialement sous forme d'une fine dispersion colloïdale, qui s'agrégerait davantage et produirait des flocs d'hydroxyde. Ces flocs pourraient efficacement engrener et balayer les particules colloïdales initialement présentes dans les effluents. De même, certains coagulants/floculants polymères à solubilité limitée pourraient piéger physiquement de

petits colloïdes de l'eau dans la masse précipitée. En raison de sa grande surface et de sa forte capacité d'adsorption, les polluants résiduels dans les effluents peuvent être efficacement captés et balayés par des collisions hydrodynamiques avec ces gros flocs puis se déposent ensemble (Yang et al. 2013).

Par conséquent, le mécanisme de balayage est assez différent de la floculation de pont. Le premier est que les polluants colloïdaux pourraient être emmêlés et piégés par de gros hydroxyde métallique insoluble ou des précipités polymères, tandis que le dernier est que les floculants linéaires solubles de grand poids moléculaire relient les flocs primaires par adsorption provoquant une agrégation en gros flocs et une précipitation conséquente (Yang et al. 2016).

II-1-1-3- Pontage

Lorsque les floculants polymères à conformation à longue chaîne sont absorbés à la surface des colloïdes en suspension, ils tentent de former des boucles, mais les extrémités peuvent également pendre dans le milieu aqueux. Pendant la floculation, les boucles et les balancements entrent en contact et sont attirés par d'autres particules polluantes. Un pont est ainsi formé parmi les contaminants qui permet leur connexion et leur agrégation ultérieure en gros flocs. En conséquence, ce type de mécanisme est appelé « floculation de pont ».

Cependant, il n'y a aucun « effet de pont » évident lorsque des floculants de faible poids moléculaire sont utilisés, plutôt, le mécanisme de pontage n'est typique que pour les floculants de grand poids moléculaire (Yang et al. 2016).

En plus, à des doses inférieures à la dose optimale, le polymère est insuffisant pour former des liaisons de pontage adéquates entre les particules. Alors qu'avec un excès de polymère, il n'y a plus assez de surface de particules nues disponible pour la fixation des segments et les particules se déstabilisent, ce qui peut impliquer une certaine répulsion stérique (Zhao et al. 2020a).

II-1-1-4- Patch de charge

Dans de nombreux traitements des effluents en conditions réelles, une surdose des floculants ne réduisent manifestement pas l'efficacité de floculation ; il existe plutôt une large « fenêtre de floculation » en ce qu'une floculation efficace est obtenue avec une large gamme de doses de floculant, sans l'effet de re-stabilisation mentionné ci-dessus. Dans ce cas, le potentiel zêta des effluents liquides est loin de zéro à la dose optimale. Ces observations remettent en question la simple neutralisation de charge en tant que mécanisme de floculation dominant et suggèrent plutôt une correction de charge. Ainsi, lorsqu'un floculant est ajouté aux effluents, le polymère s'adsorbe

facilement et rapidement sur la surface des colloïdes en suspension chargés de manière opposée, résultant en une couverture hétérogène. En conséquence, diverses micro-régions à la surface des particules en suspension portent des charges différentes. Les charges de surface positives et négatives inégalement réparties permettent une attraction électrostatique directe parmi les particules en suspension. Les collisions entre eux conduisent à leur agrégation éventuelle et à la formation de gros flocs très compacts. Par conséquent, le potentiel zêta du milieu n'atteint pas zéro à la dose optimale de floculant, ce qui entraîne une large «fenêtre de floculation» (Yang et al. 2016).

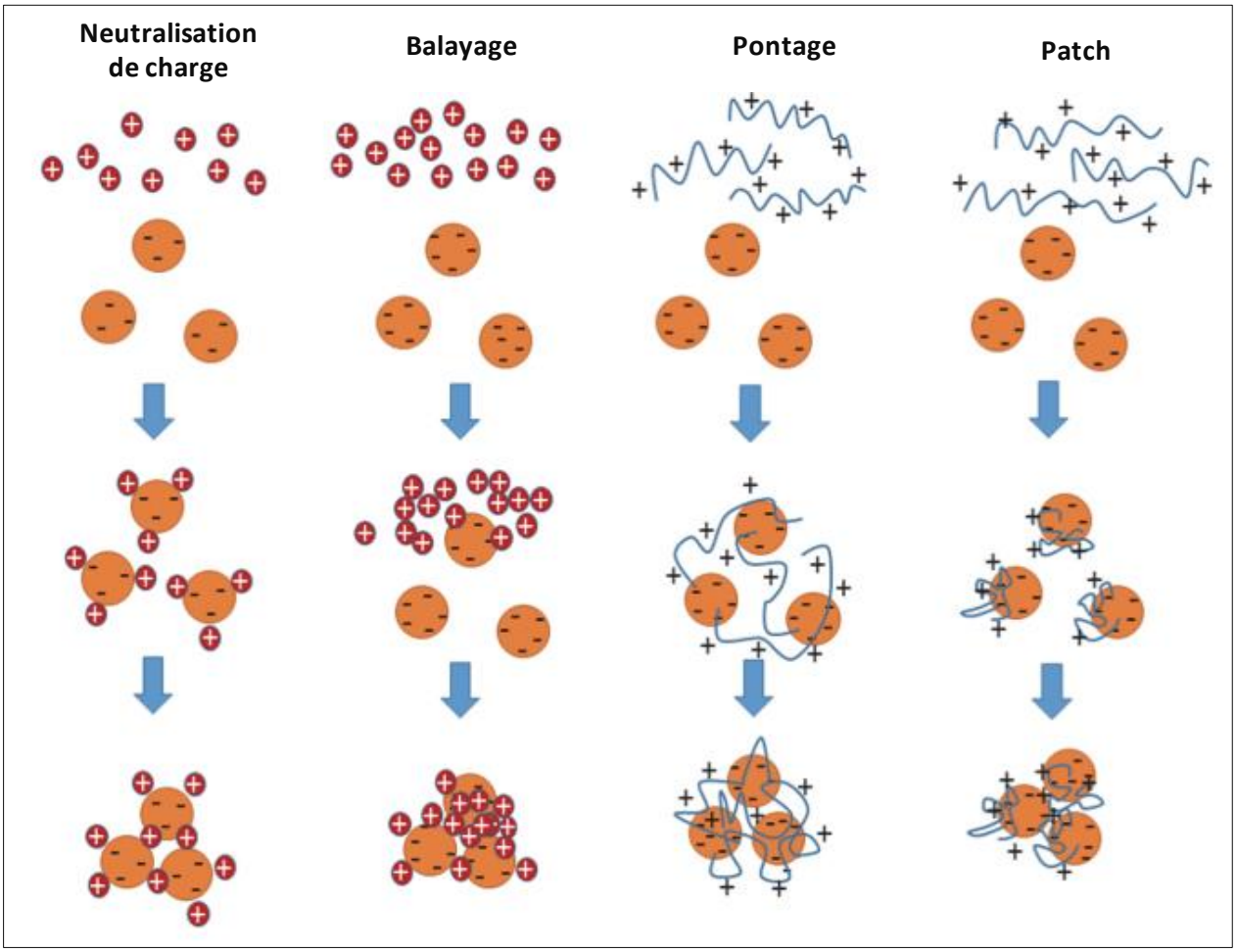


Figure I-5: Mécanismes de coagulation et de floculation

Cependant, dans la pratique, aucun mécanisme ne peut être interprété comme le mécanisme unique de coagulation (Bhandari and Ranade 2014).

Le mécanisme dominant et l'efficacité du traitement dépendent dans une large mesure des conditions du procédé (y compris la dose du coagulant/floculant, le pH, la concentration initiale et la température, etc.) et du type de coagulants/floculants (Zhao et al. 2020a) (Rojas-Reyna et al.

2010). Par conséquent, l'effet de différents facteurs influençant le procédé de coagulation-floculation sera détaillé dans les sections suivantes.

II-1-3- Facteurs influençant la coagulation-floculation

II-1-2-1- Effet de dose

Le contrôle du processus de coagulation ou de floculation varie en fonction de la charge et de la nature des eaux usées/lixiviats. Il est important de déterminer la quantité exacte du coagulant/floculant nécessaire pour obtenir une efficacité de traitement maximale. La dose de coagulant ou de floculant nécessaire dépend généralement de la teneur en colloïdes ou en solides en suspension dans l'effluent. L'efficacité du traitement est supposée augmenter avec l'augmentation de l'apport de coagulant ou de floculant. Cependant, dans certaines circonstances, l'efficacité du traitement atteint un maximum et diminue par la suite avec l'apport supplémentaire de la dose (Zou et al. 2011). Cela peut être attribué à l'inversion de la charge de surface des particules causée par l'excès de coagulant inorganique et entraîne la re-stabilisation des particules qui à son tour diminue l'efficacité du traitement (Cheng et al. 2008). Une dose sur-ajustée de coagulants inorganiques, tels que PAC (chlorure de polyaluminium), PFC (sulfate polyferrique) et PFS (chlorure polyferrique) peut entraîner une diminution de l'efficacité du traitement. Une telle limitation peut être compensée par l'application des coagulants qui ont une gamme plus large de dose optimale (Lee et al. 2012). Inversement, lorsqu'un mécanisme de patch de charge domine, un excès de floculants n'entraîne généralement pas une diminution de l'efficacité de floculation et la fenêtre de floculation est donc large (Yang et al. 2016).

II-1-2-2- Effet du pH

Le pH est un autre facteur critique affectant l'efficacité de coagulation/floculation. Différents coagulants/floculants présentent généralement une dépendance aux différentes valeurs de pH. Les charges à la surface des colloïdes dans les effluents à traiter et les coagulants/floculants ioniques sont significativement affectées par le pH, en comparaison à ceux non ioniques (Yang et al. 2016). Pour les coagulants/floculants inorganiques tels que les sels d'aluminium, les sels de fer et les polymères inorganiques, le pH affecte directement la réaction d'hydrolyse et de polymérisation de l'aluminium, des ions de fer et de la densité de charge, en déterminant les espèces existantes de produits d'hydrolyse (Lee et al. 2012).

Pour améliorer l'efficacité de la coagulation et pour s'adapter à une condition de pH plus large, de nombreux coagulants polymères inorganiques, tels que PAC, PFS et PFC ont été produits en contrôlant les valeurs OH/Al ou OH/Fe comme discuté dans la section précédente.

II-1-2-3- Effet de la vitesse et du temps d'agitation

L'agitation est un facteur mécanique important qui induit un processus de coagulation/floculation des effluents, grâce auquel le contact du coagulant ou du floculant avec les colloïdes en suspension dans ces effluents peut avoir lieu pour former des flocs.

Le processus de coagulation ou de floculation est associé à deux étapes du processus de mélangeage (une agitation rapide et lente). L'agitation rapide est de l'ordre de 75 à 700 $tr.min^{-1}$ pendant 0,5 à 3 min, tandis que le mélange lent varie de 30 à 150 $tr.min^{-1}$ pendant 5 à 30 min. L'agitation rapide a pour but de donner une bonne dispersion du coagulant ou du floculant pour déstabiliser les systèmes colloïdaux et les particules, tandis que l'agitation lente est de propager la croissance des flocs en limitant la dégradation des agrégats (Zou et al. 2011). L'efficacité de la coagulation ou de la floculation diminue lorsque la vitesse d'agitation est trop rapide et que le temps d'agitation est trop long, bien que la fréquence de collision des flocs soit toujours supposée augmenter avec la vitesse et le temps d'agitation. Les flocs sont rompus de manière irréversible en petites particules avec un taux de cisaillement élevé et entraînent une diminution de l'efficacité de la coagulation ou de la floculation (Zou et al. 2011). Cependant, lorsque la vitesse et la durée d'agitation sont trop lentes et courtes, il en résulte un contact inadéquat avec les particules colloïdales. En tant que telles, les particules dans les eaux usées ne parviennent pas à se joindre au coagulant ou au floculant pour former des flocs. Ainsi, un schéma de vitesse et de temps d'agitation doit être optimisé en fonction du système de traitement des effluents correspondant (Lee et al. 2012).

III-1-2-4- Température

Il est bien connu que la température a des effets apparents sur le traitement de coagulation/floculation. En général, la dose optimale de coagulants/floculants diminue en augmentant la température dans une plage appropriée. Dans les zones froides, il est difficile d'obtenir la performance idéale de coagulation/floculation tout en ajoutant un grand nombre de coagulants. Dans ces circonstances, la vitesse de formation des flocs est extrêmement lente et les particules avec des structures lâches sont facilement cassées. L'influence de la basse température sur les effets de la coagulation comprenait principalement les points suivants (Zhao et al. 2020a):

- L'hydrolyse des coagulants de sels inorganiques est une réaction endothermique, ce qui rend cette réaction difficile à basse température, en particulier pour le sulfate d'aluminium.
- Plus la température est basse, plus la viscosité de l'eau est élevée. La force de cisaillement de l'écoulement de l'eau augmentera également avec l'augmentation de la viscosité, ce qui n'est pas bénéfique pour la formation de flocs (Zhang et al. 2010).
- La fréquence de collision des particules colloïdales est affaiblie à une température plus basse par une faible intensité de mouvement brownien (Lu et al. 2013). Par conséquent, de petits flocs se forment.
- Lorsque la température de l'eau est basse, l'hydratation colloïdale est améliorée. Ainsi, l'adhérence entre les particules et l'agrégation colloïdale est réduite. Sous un autre aspect, la solubilité et l'activité des floculants polymères peuvent généralement être améliorées lorsque la température augmente, ce qui conduit à une malléabilité élevée du polymère et favorise l'effet de pontage. En outre, l'hydrolyse des coagulants d'aluminium et de fer est également favorisée.

Cependant, la température trop élevée ou trop basse n'est pas propice aux effets de coagulation (Lu et al. 2005). Les flocs deviennent instables lorsque la température est trop élevée. Ainsi, le solide précipité auparavant est facile à dilater.

II-1-4- Types de coagulants/floculants

Les coagulants/floculants sont généralement regroupés en deux catégories : organiques et inorganiques (Tableau I-2). Les coagulants inorganiques les plus couramment utilisés dans le traitement des effluents liquides sont des coagulants simples tels que l'alun ou le chlorure ferrique ou des coagulants plus complexes tels que le chlorure de polyaluminium (PAC). Tandis que les coagulants organiques ou polyélectrolytes sont des molécules polymères synthétiques ou naturelles ayant des groupes ionisables ou des groupes chargés le long d'une chaîne polymère tels que le poly diallyldiméthy-lammonium chlorure ou polyacrylamide qui sont les plus couramment utilisés (Bhandari and Ranade 2014) (Verma et al. 2012) (Zhao et al. 2020a) (Wei et al. 2018).

Tableau I-2: Catégories des coagulants

Coagulants inorganiques		**Coagulants organiques**	
Sous-catégorie	**Exemples**	**Sous-catégorie**	**Exemples**
Sels d'aluminium	$Al_2(SO_4)_3.14H_2O$ $Al_2(SO_4)_3.18H_2O$	Cationique	- Chlorhydrate de polyéthylène amine - Polyacrylamide fonctionnalisé - Chlorure de poly diallyldiméthylammonium
Sels ferriques et ferreux	$FeCl_3$ $Fe_2(SO_4)_3$ $FeSO_4.7H_2O$	Anionique	- Alcool polyvinylique - Polyacrylamide
Chaux	$Ca(OH)_2$	Non ionique	- Acide polyméthacrylique - Polyvinylsulfonate
Polymère	- Chlorure de polyaluminium - Sulfate de polyaluminium - Chlorure de silicate de polyaluminium	--	--

Notons que les coagulants de type polymères peuvent être synthétiques ou naturels issus d'une origine végétale, animale ou de micro-organisme (Tableau I-3)

Tableau I-3: Coagulants naturels

Coagulants naturels		
Origine végétale	Origine animale	Micro-organisme
- Gomme de Guar - Gomme arabique - Extrait de graines de Strychnos potatorum, Moringa Oilifeira etc. - Extrait de Cactus latifaria - Amidon de pomme de terre	Chitosane	Gomme de Xanthane

II-2- Procédés membranaires

Les procédés membranaires sont basés sur la séparation de différents composants dans une solution et sont caractérisés en fonction de la dimension du composant à séparer (Cossu et al. 2018).

La séparation par membrane peut être classée selon la force motrice et la taille des pores de la membrane dans les types suivants (Hodaifa et al. 2019) :

II-2-1- Microfiltration (MF)

La taille des pores des membranes MF varie de 0,05 à 10 mm, et la force motrice (ΔP) varie dans la plage 0,5-3 bar, ce qui permet la réutilisation des membranes et une diminution des coûts de remplacement grâce au nettoyage et à la réutilisation de la membrane par la technologie de rinçage à contre-courant. Cette technique permet d'éliminer les colloïdes et les matières en suspension dans les effluents liquides, mais elle n'est pas efficace pour le traitement des lixiviats lorsqu'elle est utilisée seule (Yao and Peng 2013).

II-2-2- Ultrafiltration (UF)

C'est un procédé permet d'éliminer les macromolécules et les particules, avec une l'élimination partielle des composés organiques (Yao 2017). Il dépend fortement de matériau constituant la membrane. L'UF peut être utilisé comme un outil pour fractionner la masse organique et évaluer la masse moléculaire prépondérante des polluants organiques dans un lixiviat donné. Les membranes UF peuvent être caractérisées en termes de taille de pore, allant de 0,1 à 0,001 mm (ΔP = 1-10 bar), ou en termes de coupure de poids moléculaire du soluté. Les membranes UF permettent d'obtenir des protéines, des polymères ou des particules. En ce sens, la forte exposition des membranes dans les processus de traitement de l'eau aux bactéries et aux micro-organismes pathogènes nécessite l'utilisation d'une membrane UF aux propriétés antibactériennes. L'incorporation de nanoparticules d'argent dans les membranes s'est avérée réduire la formation de biofilm bactérien dans la membrane (Ng et al. 2018).

L'UF a été éliminé comme principal moyen de traiter le lixiviat des décharges en raison de réglementations de plus en plus sévères. L'élimination des substances polluantes organiques (DCO) n'est jamais complète (entre 10 et 75%). Plus récemment, UF a été appliqué à post-traitement biologique du lixiviat de décharge. Cependant, Syzdek et Ahlert ont suggéré que l'UF pourrait s'avérer efficace comme processus de prétraitement en combinaison avec d'autres procédés (boues activées – oxydation chimique, osmose inverse) (Syzdek and Ahlert 1984).

II-2-3- Nanofiltration (NF)

Les membranes NF (0,005-0,0005 mm et ΔP = 5-30 bar) sont largement utilisées pour l'élimination de plusieurs composés dans les lixiviats de décharge tels que les ions sel (le phosphore et le calcium ou les pesticides). De plus, les membranes NF ont la capacité de retenir plusieurs composés présents dans les eaux usées et les lixiviats (Hu et al. 2018b) (Aher et al. 2017). L'efficacité de ce procédé dans l'élimination des contaminants (DCO et des métaux lourds) présents dans les lixiviats sont de l'ordre de 70-80 % (Linde and Jönsson 1995) (Chaudhari and Murthy 2010).

II-2-4- Osmose inverse (OI)

L'osmose inverse est l'un des procédés les plus prometteurs dans le traitement des lixiviats (Linde and Jönsson 1995) (Ushikoshi et al. 2002). Des études ont montré l'efficacité de ce procédé pour l'élimination des contaminants présents dans les lixiviats avec un taux d'abattement de la DCO et des métaux lourds de l'ordre de 98% (Trebouet et al. 2001).

Les caractéristiques de la membrane OI sont des pores de taille ≤ 0,0005 mm et ΔP= 10-50 bar. L'OI consiste en un processus de dessalement utilisé pour éliminer les ions sel, les composés organiques et inorganiques des déchets. Cette technologie est basée sur l'utilisation de membranes perméables à l'eau mais imperméables aux sels. Dans l'OI, les composés inorganiques sont rejetés et forment le flux de concentré. Ce fait présente une limitation dans le processus en raison de la forte concentration de polluants dans le concentré généré par rapport aux lixiviats initiaux.

L'OI présente certains inconvénients liés à la faible rétention des petites molécules qui passent à travers la membrane et la possibilité de dépôt de substances dissoutes ou en suspension à la surface externe de la membrane et la forte consommation d'énergie (Linde and Jönsson 1995) (Ushikoshi et al. 2002).

Le tableau I-4 regroupe les caractéristiques du procédé de filtration selon les types pour le traitement du lixiviat (Youcai 2018c).

Tableau I-4: Caractéristiques de la séparation membranaire pour le traitement des lixiviats

	UF	**NF**	**OI**
Flux de la membrane ($L/h.m^2$)	10 – 1000	1,5 – 30	0,05 – 1,5
Pression (bar)	0,1 – 5	3 – 20	5 – 120
Taille des pores de la membrane (nm)	2 – 100	0,5 – 2	< 0,5
Mécanisme de séparation	Pression différentielle	Pression différentielle /Dissolution-diffusion	Pression différentielle/Dissolution-diffusion
Application	Elimination des macromolécules, bactéries et virus	Elimination des ions et microorganismes	Lixiviat ultra pure, purification

II-3- Adsorption

L'adsorption est le transfert de substances organiques d'une phase liquide à la surface d'une phase solide. Le matériau d'adsorption doit être caractérisé par une surface maximale et un volume minimum. L'efficacité des processus d'adsorption dépend des propriétés chimiques et physiques des substances solubles et de la surface du solide. Une série de matériaux a été utilisée dans le processus d'adsorption : le charbon actif, les zéolithes, l'alumine activée, le coke de lignite et la bentonite. Cependant, le traitement des substances organiques présentes dans le lixiviat par le charbon actif, a démontré une relation étroite entre la capacité d'adsorption et le coût du processus. Cependant, de nombreux types de charbon actif sont disponibles pour une série d'utilisations différentes (Cossu et al. 2018).

L'adsorption est clairement un phénomène de surface incorporant une grande variation des interactions de surface allant des forces de Van Der Waals à très faible résistance à la formation de liaisons fortes. Le nombre et la densité des sites d'adsorption, la force d'adsorption, la nature des substances solubles et la nature du matériau adsorbant sont des paramètres importants qui dictent

non seulement le processus d'adsorption mais également la régénération de l'adsorbant par désorption de l'espèce adsorbée (Cossu et al. 2018) (Bhandari and Ranade 2014).

Dans les applications de traitement des eaux usées industrielles, l'adsorption est généralement effectuée sur colonne avec adsorption et régénération de manière cyclique. L'adsorption est considérée aujourd'hui comme l'une des opérations les plus importantes et cruciales dans les options de traitement secondaire et tertiaire des eaux usées, en particulier pour l'élimination des polluants réfractaires.

Le choix d'un adsorbant approprié est une étape hautement spécifique à l'effluent objet du traitement. Idéalement, l'adsorbant doit avoir les propriétés suivantes, qui constituent la base de la sélection (Bhandari and Ranade 2014) :

1. Haute sélectivité pour les polluants à éliminer.
2. Capacité élevée de sorte que la quantité d'adsorbant requise soit moindre.
3. Cinétique favorable pour une adsorption rapide, nécessitant des caractéristiques structurelles appropriées.
4. Stabilité chimique et thermique, et faible solubilité pour minimiser les pertes opérationnelles.
5. Dureté et résistance mécanique pour éviter l'écrasement et l'érosion pour réduire les pertes physiques.
6. Facilité de manipulation.
7. Haute résistance à l'encrassement pour une longue durée de vie, particulièrement importante dans le traitement des effluents
8. Facilité de régénération, importante pour la faisabilité technico-économique.
9. Le faible coût est l'aspect le plus déterminant du traitement des eaux usées, ce qui impose une recherche constante de nouveaux matériaux.

II-3-1- Types d'adsorption

L'adsorption des molécules à la surface d'un adsorbant peut se produire de deux manières : physique et chimique (Figure I-6). Elle dépend de la nature des interactions formées entre les molécules et la surface de l'adsorbant. L'adsorption physique implique les interactions électrostatiques de type Van der Waals entre entités moléculaires. Elle est rapide, réversible et généralement limitée par les phénomènes de diffusion. La force des interactions mises en jeu est considérée comme faible, est estimée par l'énergie d'adsorption qui est comprise entre 5 et 40 $kJ.mol^{-1}$.

A l'inverse de la physisorption, la chimisorption est un processus dont les liaisons covalentes ou ioniques se forment entre la surface de l'adsorbant et les molécules adsorbées.

Le processus est irréversible et accompagné par une forte variation d'énergie d'activation. L'adsorption chimique implique une énergie d'adsorption comprise entre 40 et 100 $kJ.mol^{-1}$. Le tableau I-5 montre les différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

L'adsorption chimique est plus lente que l'adsorption physique et généralement une couche monomoléculaire (monocouche) est formée sur la surface d'adsorbant tandis que l'adsorption physique implique généralement la formation de multicouches épaisses sur la surface (Dąbrowski 2001). La figure I-7 montre une représentation schématique de l'adsorption monocouche et multicouche sur la surface de l'adsorbant.

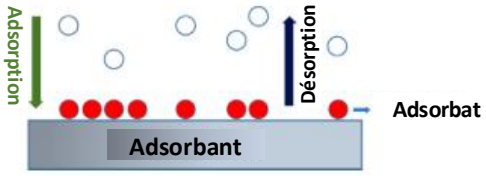


Figure I-6: Représentation schématique des processus d'adsorption et de désorption

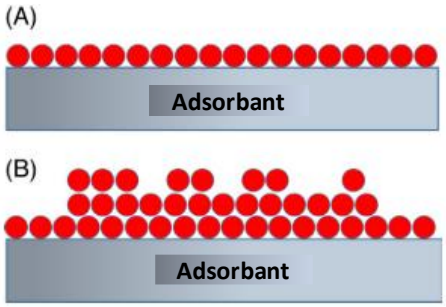


Figure I-7: Schéma du processus d'adsorption en monocouche (A) et en multicouche (B)

Le tableau I-5 récapitule les différences entre les caractéristiques de l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

Tableau I-5: Comparaison entre l'adsorption physique et chimique

Adsorption physique (Physisorption)	**Adsorption chimique (Chimisorption)**
▪ Interactions électrostatiques et forces de Van der Waals sont impliquées ▪ Rapide ▪ Réversible ▪ Les multicouches sont formées ▪ L'énergie d'activation n'est pas requise ▪ Il se produit généralement à des températures basses et diminue avec l'augmentation de la température	▪ Des liaisons covalentes se forment entre la surface et les molécules adsorbées ▪ Lente ▪ Irréversible ▪ Des monocouches sont formées ▪ L'énergie d'activation est requise ▪ Une température élevée est nécessaire

La conception du processus d'adsorption dans le traitement des effluents liquides implique la compréhension de l'équilibre et de la cinétique de l'adsorption en dehors des autres aspects de la viabilité commerciale. La capacité d'équilibre donne la capacité théorique maximale qui peut être obtenue, tandis que dans les opérations réelles, des terminologies plus utiles telles que la capacité d'exploitation et la capacité de rupture sont couramment utilisées. Les modèles mathématiques d'équilibre et de cinétique sont les plus utiles pour la conception et le dimensionnement de systèmes de traitement des effluents (Bhandari and Ranade 2014).

II-3-2- Mécanisme d'adsorption

La séparation par adsorption est basée sur une adsorption sélective (thermodynamique et/ou cinétique) des polluants (adsorbats) par des adsorbants. En général c'est un simple transfert de masse à partir de la phase liquide ou gazeuse vers la surface d'un solide poreux. Généralement, ce processus a lieu en plusieurs étapes (Figure I-8) à savoir : **diffusion externe** (étapes 1 et 2) ; **diffusion interne** (étape 3) ; **adsorption (**étape 4).

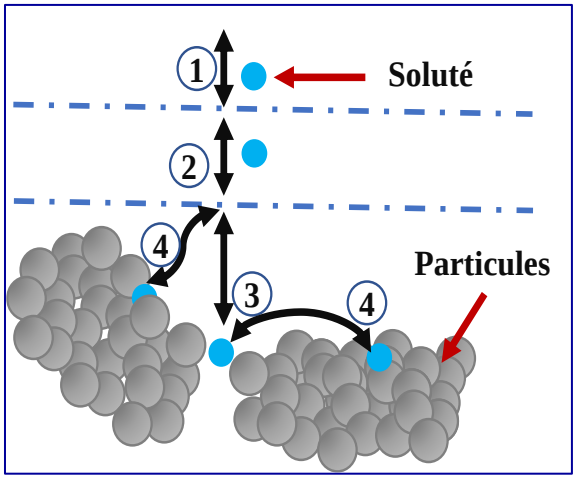


Figure I-8: Schéma représentatif des étapes d'adsorption
1- Phase liquide : 2- Film liquide externe : 3- Diffusion intra-particulaire et 4- Adsorption.

II-3-3- Modélisation de l'adsorption

II-3-3-1- Cinétique de l'adsorption

La cinétique de l'adsorption décrit l'évolution de la quantité adsorbée d'un soluté par un adsorbant en fonction du temps d'adsorption ($q_t = f(t)$). Les courbes ainsi obtenues permettent de déterminer le temps de contact nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption adsorbat/adsorbant et d'identifier les mécanismes contrôlant la vitesse d'adsorption.

Bien que les données cinétiques à l'équilibre d'adsorption soient utiles pour connaître la capacité maximale et faciliter ainsi la sélection préliminaire du matériau, il est essentiel de connaître la variation de la concentration en fonction du temps et le moment auquel l'état d'équilibre est atteint, pour une application pratique et pour la sélection finale du matériau. Conséquemment au phénomène de transfert de masse dans un système d'adsorption, l'atteinte de l'équilibre d'adsorption se produit progressivement et non instantanément (Unuabonah et al. 2019).

Il nécessite de prendre en compte les différentes étapes de transfert de masse et d'évaluer les coefficients de transfert de masse. Pour la cinétique d'adsorption, la compréhension des étapes d'adsorption d'un soluté sur un adsorbant est requise (Bhandari and Ranade 2014).

Elle se déroule en trois étapes exerçantes chacune un contrôle sur les performances de l'adsorbant selon les conditions opératoires dont deux concernent des phases de transfert de matière de masse moléculaire de la solution à la surface de l'adsorbant et la troisième décrit l'étape finale du processus de la phase réactionnelle (Awad et al. 2019).

La modélisation de la cinétique d'adsorption fournit des informations précieuses sur le mécanisme réactionnel ainsi que sur l'ordre de la réaction. Les modèles cinétiques les plus couramment utilisés pour déterminer les paramètres cinétiques expérimentaux sont les modèles de pseudo-premier ordre, pseudo-deuxième ordre et de diffusion intraparticulaire (Awad et al. 2019) (Kecili and Hussain 2018).

II-3-3-2- Modélisation de la cinétique d'adsorption

a- Cinétique de pseudo-premier ordre (PPO)

Ce modèle a été développé pour la première fois par Lagergren (Lagergren 1889). Les principales hypothèses pour ce modèle cinétique sont :

• L'adsorption se produit uniquement sur des sites actifs localisés sur la surface de l'adsorbant.

• L'énergie d'adsorption ne dépend pas de la formation d'une couche sur la surface adsorbante.

• L'équation du premier ordre régit le taux du processus d'adsorption.

• Aucune interaction ne se produit entre les molécules adsorbées à la surface de l'adsorbant.

L'équation du modèle cinétique pseudo-premier ordre peut être exprimée sous des formes non linéaires (Eq. I.4) et linéaires (Eq. I.5).

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \qquad \text{(Eq. I.4)}$$

$$ln(q_e - q_t) = ln(q_e) - k_1 t \qquad \text{(Eq. I.5)}$$

où q_e et q_t : quantités du composé adsorbées ($mg.g^{-1}$) à l'équilibre et à l'instant t (min), respectivement ; et,

k_1 (min^{-1})) : constante de vitesse pour le processus d'adsorption de premier ordre.

b- Cinétique de pseudo-second ordre

Ce modèle a été développé par Ho et McKay (Ho 1995) (Ho and McKay 1998). Il est basé sur l'hypothèse que la vitesse de l'adsorption est directement proportionnelle au nombre de sites actifs à la surface.

Le modèle peut être décrit par l'expression linéaire avec un tracé de t/q_t en fonction de t (Eq. I.6) (Tran et al. 2017) :

$$\frac{t}{q_t} = \left(\frac{1}{q_e}\right) t + \frac{1}{k_2 q_e^2} \qquad \text{(Eq. I.6)}$$

où q_e ($mg.g^{-1}$) et q_t ($mg.g^{-1}$) sont la quantité d'adsorbat adsorbée à l'équilibre et à tout t (min), respectivement; et k_2 ($g.mg^{-1}.min^{-1}$) est la constante de vitesse de l'équation PSO.

c- Modèle de la diffusion intra-particulaire

La diffusion intra-particulaire est décrite par l'équation de Weber et Morris (Eq. I.7) (Sivasankar et al. 2012) qui relie la quantité de soluté adsorbée en fonction de la racine carrée du temps de contact, dont la pente est assimilée à la constante de vitesse k_{int}.

$$q_t = k_{int}\sqrt{t} + C_i \qquad \text{(Eq. I.7)}$$

avec ;

q_t : quantité de soluté adsorbée a l'instant t ($mg.g^{-1}$)

k_{int} : constante de vitesse de diffusion intra-particulaire ($mg.g^{-1}.min^{-1/2}$)

C_i : paramètre de l'équation de Weber et Morris ($mg.g^{-1}$)

t : temps (min)

Dans ce modèle, la molécule est supposée migrer par diffusion à partir de la phase liquide. L'application de cette équation aux données expérimentales peut présenter plusieurs segments linéaires, correspondantes aux étapes décrites précédemment (Figure I-8). La première étape, très courte, représente l'étape d'adsorption instantanée ou adsorption sur la surface externe et correspond à une limitation de l'adsorption par la diffusion externe. La seconde étape correspond à l'adsorption progressive du soluté, le phénomène étant alors limité par la diffusion intra-particulaire qui représente l'étape limitant le mécanisme d'adsorption. La troisième étape correspond à l'obtention d'un état d'équilibre : la concentration en soluté devient très faible, ralentissant le phénomène de diffusion (Lei et al. 2008). Les valeurs de K_{int} et de C sont déduites de la pente et de l'ordonnée à l'origine de l'équation I.8 (Tableau I-6).

Tableau I-6 : Formes linéaires et non linéaires des modèles cinétiques

	Modèle	Equation		N°
		Linéaire	Non linéaire	
PPO	Lagergren	$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t$	$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t})$	(Eq. I.8) et (Eq. I.9)
	Kannan	$\frac{1}{q_t} = \frac{k'_1}{q_e}\frac{1}{t} + \frac{1}{q_e}$	$q_t = \frac{q_e t}{k'_1 + t}$	(Eq. I.10) et (Eq. I.11)
PSO	Ho et coll	$\frac{t}{q_t} = \left(\frac{1}{q_e}\right)t + \frac{1}{k_2 q_e^2}$	$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{q_e k_2 t + 1}$	(Eq. I.12) et (Eq. I.13)
Weber et Morris		$q_t = k_{int}\sqrt{t} + C_i$		(Eq. I.14)

Avec k_1 (min^{-1}) : constante de vitesse pour une cinétique du pseudo-premier ordre proposée Lagergren ; k'_1 (min^{-1}) : constante de vitesse pour une cinétique du pseudo-premier ordre proposée par Kannan ; k_2 ($g.mol^{-1}.min^{-1}$) : constante de vitesse d'adsorption pour le pseudo-second ordre ; k_{int} ($mg.g^{-1}. min^{-1/2}$) : constante de diffusion intra-particulaire et C_i : la constante qui caractérise la diffusion du soluté dans la phase liquide.

II-3-3-3- Isothermes d'adsorption

L'isotherme d'adsorption est la courbe liant, à une température fixée, la quantité de molécules adsorbées par masse d'adsorbant en fonction de la concentration de l'adsorbat restante en phase fluide à l'équilibre d'adsorption (Limousin et al. 2007).

Pour décrire efficacement le mode d'interactions adsorbant-adsorbat, à température fixe et à l'équilibre et le dimensionnement d'un lit fixe, différentes équations isothermes d'équilibre ont été développées et appliquées dans la littérature.

Les modèles classiques de Langmuir et Freundlich sont les plus couramment utilisés pour modéliser les isothermes d'adsorption, suivis des modèles de Dubinin-Radushkevich et Redlich-Peterson, en raison de l'utilité de leurs paramètres de modèle, de leur simplicité et de leur facilité d'interprétation (Unuabonah et al. 2019) (Tran et al. 2017). Jusqu'à présent, les isothermes classiques de Langmuir et Freundlich fournissent le principe fondamental sur lequel les dérivations des équations isothermes modernes sont fondées (Unuabonah et al. 2019).

II-3-3-4- Classification des isothermes d'adsorption

Divers modèles d'isothermes d'adsorption tels que Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin-Radush-kevich, Harkins-Jura et Halsey, Redlich-Peterson et BET (Brunauer, Emmett et Teller) sont utilisés pour obtenir des informations détaillées sur les interactions entre les surfaces des adsorbants et des molécules à adsorber. Ces modèles isothermes sont brièvement expliqués dans les sections suivantes (Donohue and Aranovich 1998) (Kecili and Hussain 2018).

Selon Giles et Smith (1974), les isothermes de type L, S, C et H dont les allures sont présentées par la figure I-9.

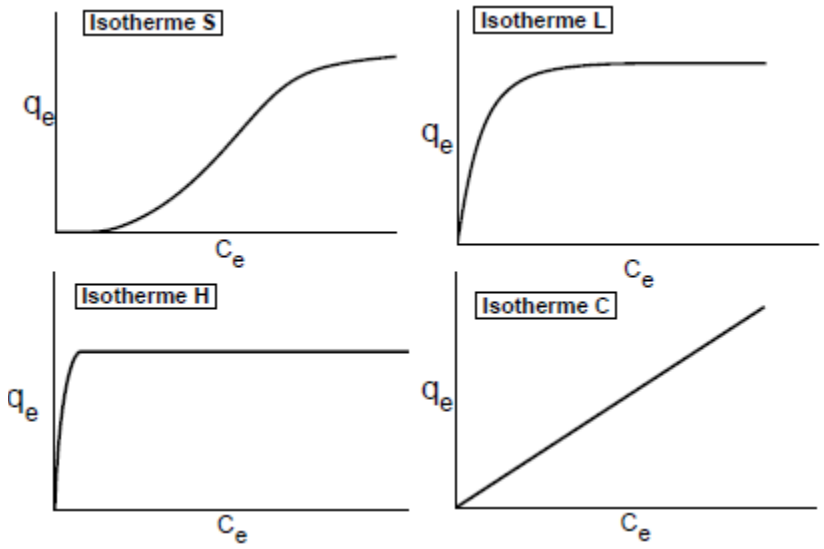


Figure I-9: Classification des allures des isothermes d'équilibre d'adsorption selon leur allure (Giles et al. 1974)

L'isotherme de type L, ou isotherme de Langmuir, reflète une grande affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant. Elle est généralement caractéristique d'adsorbant microporeux dont les sites sont occupés au fur et à mesure de l'adsorption jusqu'à la formation d'une monocouche de molécules occupant les sites libres de l'adsorbant (saturation de l'adsorbant). Elle se modélise à partir du modèle de Langmuir, pour la totalité de l'isotherme, et du modèle de Freundlich sur la première partie de la courbe.

Les isothermes de type S présentent à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Elles suggèrent une adsorption compétitive s'opérant avec des interactions adsorbat-adsorbat et adsorbat-adsorbant ; sachant que les interactions adsorbat-adsorbat sont plus importantes que les interactions adsorbat-adsorbant. Elle correspond à des solides dont la porosité est hétérogène.

Les isothermes de type H présentent une partie presque verticale et la quantité adsorbée apparait importante et que la saturation des sites se fait rapidement et à partir de faibles concentrations du soluté dans la solution. Elles indiquent une forte affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant. La forme des isothermes, remarquable par un plateau, est caractéristique de l'absence de formation de multicouches.

Les isothermes de type C ou isotherme linéaire suggère une affinité constante de l'adsorbat avec l'adsorbant. La linéarité de la courbe 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 et que les molécules

du soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'étaient pas ouverts au préalable par le solvant.

II-3-3-5- Modélisation des isothermes d'adsorption

Plusieurs modèles théoriques ont été utilisés pour décrire les formes des isothermes d'adsorption à l'équilibre adsorbat/adsorbant. Les modèles les plus couramment utilisés sont ceux de Langmuir (Langmuir 1916) (Kratochvil and Volesky 1998) et de Freundlich (Freundlich and Heller 1939).

a- Modèle de Langmuir

L'équation théorique de Langmuir (Langmuir 1916) est basé sur l'équilibre thermodynamique entre les vitesses d'adsorption et de désorption en utilisant les hypothèses suivantes: (1) un nombre fixe de sites accessibles sont disponibles sur la surface de l'adsorbant et tous les sites actifs sont tous énergétiquement équivalents; (2) une fois qu'un adsorbat occupe un site, aucune autre adsorption ne peut se produire sur ce site d'où une adsorption monocouche; et (3) aucune interaction entre les espèces adsorbées.

Le modèle de Langmuir est décrit par Eq. I.15 :

$$q_e = \frac{Q^0_{max} + K_L C_e}{1 + K_L C_e} \qquad \text{(Eq. I.15)}$$

où q_{max} ($mg.g^{-1}$) est la capacité maximale d'adsorption, C_e ($mg.L^{-1}$) est la concentration d'adsorbat à l'équilibre, q_e ($mg.g^{-1}$) est la quantité d'adsorption d'adsorbat à l'équilibre et K_L ($L.mg^{-1}$) est une constante liée à l'affinité entre un adsorbant et un adsorbat. Une capacité d'adsorption élevée Q^0_{max} et une constante de Langmuir K_L élevé sont des indications sur la forte affinité de l'adsorbant pour l'adsorbant et sont considérés comme des critères de choix d'un bon adsorbant (Kratochvil and Volesky 1998) (Tran et al. 2017).

b- Modèle de Freundlich

L'équation de Freundlich est l'une des premières équations empiriques utilisées pour décrire les données d'équilibre et les caractéristiques d'adsorption d'une surface hétérogène (Freundlich 1906). Elle suppose que des sites de liaison plus forts sont occupés en premier et que la force d'adsorption diminue avec le taux de recouvrement (Bhandari and Ranade 2014). Contrairement à l'équation de Langmuir, l'isotherme de Freundlich ne peut décrire ni la gamme de linéarité (arithmétique) à de très faibles concentrations ni l'effet de saturation à de très hautes concentrations. Par conséquent,

l'isotherme de Freundlich ne prévoit pas la quantité maximale d'adsorption (Tran et al. 2017). Le modèle de Freundlich peut être exprimé comme indiqué dans Eq. I.16.

$$q_e = K_F C_e^n \qquad \text{(Eq. I.16)}$$

où q_e ($mg.g^{-1}$) est la quantité d'absorption d'adsorbat à l'équilibre, C_e ($mg.L^{-1}$) est la concentration d'adsorbat à l'équilibre, K_F $(mg.g^{-1})/(mg.L^{-1})^n$ est la constante de Freundlich et n (sans dimension) est le paramètre d'intensité de Freundlich, qui indique la magnitude de la force motrice d'adsorption ou l'hétérogénéité de surface.

II-4- Procédés d'oxydation avancée (POA)

Les techniques d'oxydation avancée sont des procédés ayant connu une évolution rapide au cours des dernières décennies pour le traitement des effluents liquides dans différents domaines (eaux usées, lixiviats, pesticides, …). Elles appartiennent à la dernière génération de techniques mises au point dans ces domaines. Elles sont généralement appliquées quand les procédés biologiques et/ou les procédés physico-chimiques sont plus au moins efficaces. Par exemple, l'oxydation chimique a été souvent appliquée pour le traitement des eaux usées contenant des polluants biodégradables et/ou toxiques. Elles permettent la destruction des polluants cibles et non la séparation ou le changement de phase comme les procédés de séparation ou de transfert de matière, autrement dit, il n'y aura pas de déchets secondaires ou concentrés (filtrats, adsorbats, boues biologiques, etc…).

Les POA ont été définis comme des processus de traitement des effluents qui sont basés sur la production des radicaux hautement actifs, principalement les radicaux hydroxyles ($HO^{\bullet}$) et les radicaux du sulfate ($SO_4^{\bullet-}$) capables de dégrader les polluants organiques en attaquant leurs liaisons de C–C, C–H, C–N, C–S ou C–P (Sun and Wang 2015), à une température et une pression ambiantes (Ameta et al. 2018) (Deng and Zhao 2015). En effet, les polluants peuvent être oxydés en une série de composés moins nocifs par l'ajout d'un agent d'oxydation. Lors de l'oxydation chimique, un ou plusieurs électrons se transfèrent vers l'oxydant à partir du polluant ciblé, provoquant sa destruction. Les produits finaux optimaux de l'oxydation organique sont l'eau et le dioxyde de carbone (Cossu et al. 2018).

Ces procédés offrent de nombreux avantages :

- ✓ Simples à réaliser ;
- ✓ Ils produisent in-situ les radicaux réactifs ;
- ✓ Ils ne permettent pas une production de déchets secondaires à la fin de la réaction ;

✓ Ils permettent de transformer des polluants réfractaires en produits biodégradables qui peuvent être traités par la suite par des méthodes de traitement biologiques ;

✓ Ils assurent une minéralisation complète de la majorité des polluants organiques en CO_2 et H_2O ;

✓ Ils évitent l'emploi des désinfectants et d'oxydants comme le chlore dont les résidus peuvent avoir des effets néfastes sur la santé ;

✓ Ils ont l'avantage de pouvoir fonctionner à température ambiante et en conditions de pression normale (Ameta et al. 2018) (Deng and Zhao 2015).

La souplesse d'utilisation des Procédés d'Oxydation Avancée est liée principalement à la possibilité de produire les radicaux $HO^{\bullet}$ par différentes techniques.

II-4-1- Généralités sur les radicaux hydroxyles

II-4-1-1- Réactivité des radicaux hydroxyles

Les radicaux actifs sont généralement générés chimiquement par des oxydants puissants (O_3 et H_2O_2), en appliquant un potentiel électrique comme en oxydation électrochimique, ou même induits par la lumière comme en photocatalyse.

Le radical hydroxyle $HO^{\bullet}$ est composé d'un atome d'oxygène et d'hydrogène possédant un électron non apparié (électron célibataire) sur son orbite externe. Ces radicaux hydroxyles sont produits à partir de la rupture homolytique d'une liaison covalente, c'est-à-dire que les deux électrons mis en jeu lors de cette liaison sont également partagés, un électron pour chaque atome (Andreozzi et al. 1999). Cette caractéristique lui confère un pouvoir oxydant très fort et peu sélectif (Andreozzi et al. 1999). Il attaque de nombreux composés organiques (aromatiques et aliphatiques), inorganiques ainsi que des microorganismes. De ce fait, les radicaux hydroxyles demeurent les oxydants les plus puissants susceptibles d'être appliqués à la dégradation des polluants organiques émanant des lixiviats et des eaux usées grâce à leur pouvoir oxydant (E°= 2,8 V/ENH) (Flotron 2004). Ils sont classés en deuxième position après le fluor et ils sont plus puissants que le peroxyde d'hydrogène, l'ozone et le chlore.

II-4-1-2- Mécanisme de dégradation

Les radicaux $HO^{\bullet}$ réagissent sur le substrat selon trois types de mécanisme (Guivarch 2004) présentés comme suit :

- Abstraction d'un atome d'hydrogène : $RH + HO^{\bullet} \rightarrow R^{\bullet} + H_2O$
- Addition électrophile : $ArX + HO^{\bullet} \rightarrow ArX(HO)^{\bullet}$

- Transfert électronique : $RX + HO^{\bullet} \rightarrow RX^{\bullet+} + HO^{-}$

II-4-1-3- Production des radicaux libres

Les POA peuvent être classés selon la phase réactive (homogène ou hétérogène) ou les méthodes de génération de radicaux hydroxyles (chimiques, électrochimiques, sonochimiques et photochimiques) (Zhao et al. 2020b) (Ortiz et al. 2019) (Ameta et al. 2018).

Les principaux procédés de production de ces radicaux peuvent être classés selon deux grandes catégories (Tableau I-7): les méthodes non photochimiques générant des radicaux hydroxyles sans énergie lumineuse et les méthodes photochimiques (Wiszniowski et al. 2006).

Tableau I-7: Classification des procédés d'oxydation avancée

Méthodes non photochimiques	**Méthodes photochimiques**
Oxydation électrochimique	Photolyse de l'eau (UV/H_2O)
Ozonation (O_3)	Photolyse du peroxyde d'hydrogène (UV/H_2O_2)
Sonolyse	Photolyse de l'ozone (UV/O_3)
Radiolyse	$UV/H_2O_2/O_3$
Peroxonation (O_3/H_2O_2)	Photocatalyse hétérogène (UV/catalyseur)
Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2)	Photo-Fenton ($Fe^{2+}/H_2O_2/UV$)

Le tableau I-8 résume l'essentiel des réactions et produits chimiques impliqués dans les principales technologies d'oxydation avancée (Hodaifa et al. 2019).

Tableau I-8: Principales technologies d'oxydation avancées utilisées dans le traitement des eaux usées avec leurs principales réactions et produits chimiques utilisés

Techniques POA	**Réactions chimiques**	**Entités chimiques impliquées**
Ozonation	$O_3 + OH^- \rightarrow HO_2^- + O_2$ $O_3 + HO_2^- \rightarrow HO_2^{\bullet} + O_3^{\bullet -}$	O_3
Fenton	$H_2O_2 + Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + HO^{\bullet} + OH^-$	Fe^{2+} H_2O_2
Photo-Fenton	$Fe(OH)^{2+} \xrightarrow{h\nu} Fe^{2+} + HO^{\bullet}$ ($\lambda < 580$ nm) $H_2O_2 \xrightarrow{h\nu} 2HO^{\bullet}$ ($\lambda < 310$ nm)	Fe^{2+} H_2O_2 UV
Photocatalyse	$TiO_2 \xrightarrow{h\nu} e^- + h^+$ $TiO_2\ (h^+) + H_2O_{ads} \xrightarrow{h\nu} TiO_2 + HO^{\bullet}_{ads} + H^+$ $TiO_2\ (h^+) + HO_{ads} \xrightarrow{h\nu} TiO_2 + HO^{\bullet}_{ads}$ $TiO_2\ (h^+) + RX_{ads} \xrightarrow{h\nu} RX^{\bullet +}_{ads}$	TiO_2/ZnO UV

II-4-2- Photolyse de H_2O_2 (H_2O_2/UV)

Sous irradiation UV, le H_2O_2 se photolyse pour générer des radicaux hydroxyles selon l'équation (Eq. I.17). Ce réactif est extrêmement instable et sa décomposition en eau et en oxygène est fortement exothermique (98,6 kJ/mol). La production des radicaux hydroxyles est affectée par la température, le pH, la concentration en H_2O_2 et la présence de consommateurs de radicaux.

$$H_2O_2 + h\upsilon \rightarrow 2HO^{\bullet} \quad \text{(Eq. I.17)}$$

II-4-3- Procédés de Fenton et photo-Fenton homogènes

Le premier POA considéré est le processus de Fenton. Son origine est attribuée à H.J.H. Fenton, qui en 1894 a signalé que le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) pouvait être activé par des sels ferreux (Fe^{2+}) pour oxyder l'acide tartrique (H. J. H. Fenton 1894). Le mécanisme accepté est complexe, mais il est généralement représenté selon Eq. I.18 et la figure I-10. Il commence par la génération de radicaux hydroxyles ($HO^{\bullet}$) à partir de H_2O_2 et l'oxydation du fer ferreux en fer ferrique. Les

radicaux produits lors de ce mécanisme oxydent les composés organiques complexes en une série de composés moins nocifs ou non toxiques (Eq. I.19).

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + HO^- + HO^{\bullet} \qquad \text{(Eq. I.18)}$$

$$\text{Polluants organiques} + HO^{\bullet} \rightarrow \text{Polluants dégradés} \qquad \text{(Eq. I.19)}$$

Les ions ferriques peuvent être réduits par la réaction avec le peroxyde d'hydrogène pour reformer l'ion ferreux et plus de radicaux (Eq. I.20). Cette réaction est appelée la réaction de Fenton-Like. Elle permet la régénération de Fe^{2+} mais elle a lieu à un rythme inférieur à la réaction de Fenton.

$$Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{2+} + H^+ + HO_2^{\bullet} \qquad \text{(Eq. I.20)}$$

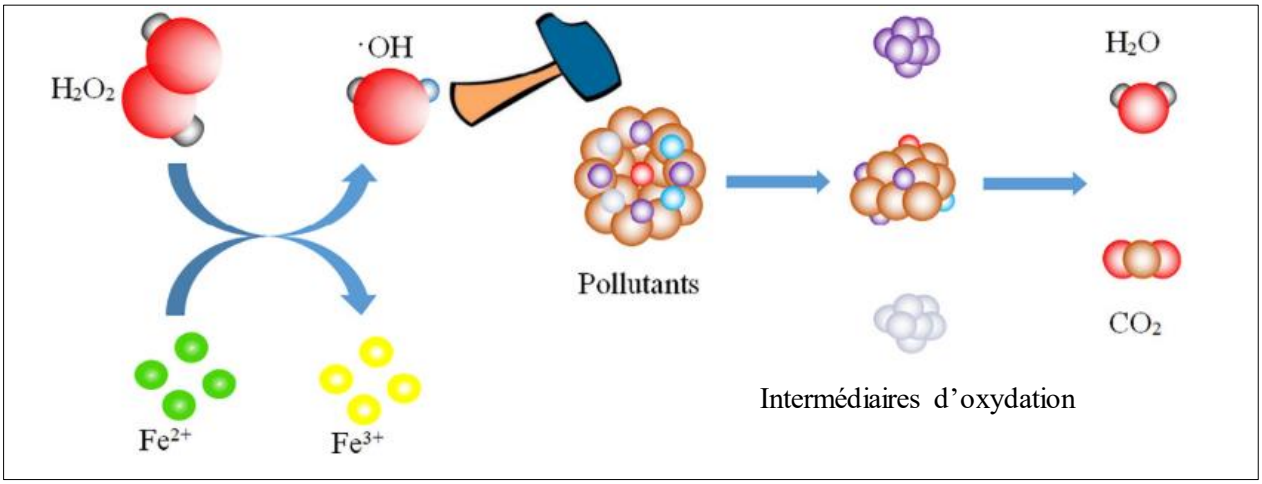


Figure I-10: Mécanisme de réaction du procédé Fenton (Zhang et al. 2019)

Ses principaux avantages sont liés à son efficacité importante, sa mise en œuvre à la température ambiante et à la pression atmosphérique, sa non-toxicité (H_2O_2 peut se décomposer en espèces respectueuses de l'environnement comme H_2O et O_2), la disponibilité des réactifs et leurs facilité de stockage et de manipulation (Roudi et al. 2020) (Thomas et al. 2020) (Olusegun et al. 2020). Cependant, ce mode de traitement présente deux inconvénients principaux peuvent être soulignés. Le premier est lié à la perte d'oxydant due à l'effet piégeant radicalaire du peroxyde d'hydrogène (Eq. I.21), à son auto-décomposition (Eq. I.22), ou à la consommation des radicaux par leur réaction entre eux-mêmes (Eq. I.23).

$$HO^{\bullet} + H_2O_2 \rightarrow H_2O + HO_2^{\bullet} \qquad \text{(Eq. I.21)}$$

$$2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2 \qquad \text{(Eq. I.22)}$$

$$HO^{\bullet} + HO^{\bullet} \rightarrow H_2O_2 \qquad \text{(Eq. I.23)}$$

Le second se réfère aux conditions de pH car la réaction de Fenton est fortement dépendante du pH et elle doit être effectuée à un pH acide voisin de 3. Cela nécessite l'ajout des solutions acides, avant le traitement. Une fois le traitement fini, le milieu réactionnel doit être neutralisé pour précipiter l'excès de fer avec la formation subséquente de boues solides et les coûts d'exploitation associés (étape de filtration) (Ortiz et al. 2019).

Différents types de procédés Fenton sont disponibles tels que Fenton, photo-Fenton, électro-Fenton, photo-électro-Fenton, sono-Fenton, sono-photo-Fenton, sono-électro-Fenton, Fenton homogène et hétérogène, photo-Fenton, procédés hybrides de type Fenton et Fenton.

On appelle le processus photo-Fenton (Figure I-11) la combinaison du procédé Fenton avec les rayonnements UV qui jouent principalement deux rôles : la photolyse directe des composés organiques et la production des radicaux $^{\bullet}OH$ à travers la réduction du Fe^{3+} dissous en Fe^{2+} selon les réactions (Eq. I.24 et I.25) et/ou à travers la photolyse de H_2O_2 via la réaction (Eq. I.26), ce qui augmente le taux de dégradation des polluants organiques (Pouran et al. 2015) (Ameta et al. 2018).

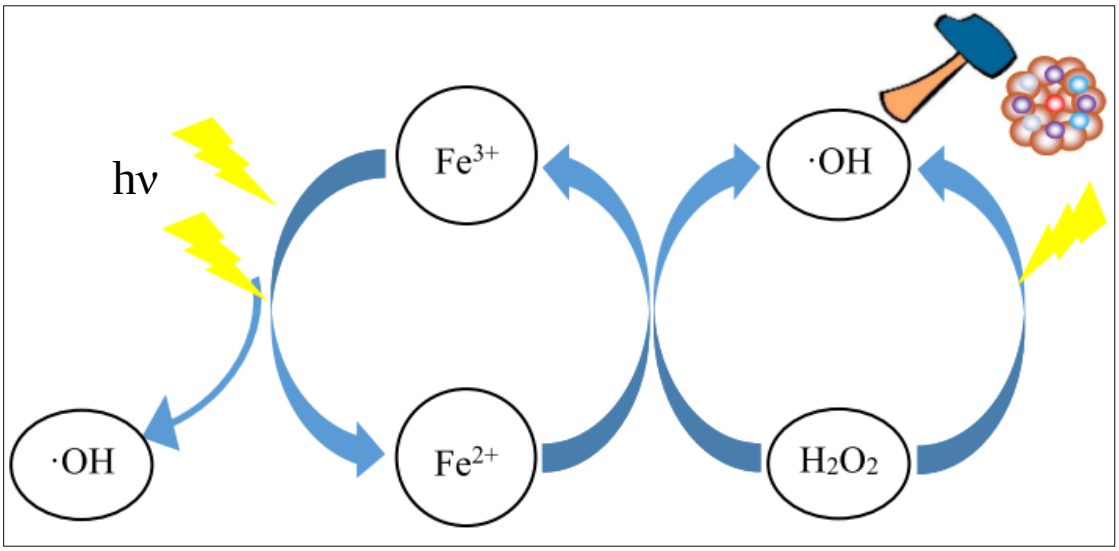


Figure I-11: Mécanisme des réactions du procédé photo-Fenton (Zhang et al. 2019)

En outre, l'amélioration de la photo-dégradation par les réactions (Eq. 17 et 18) peut s'expliquer par la formation des ions Fe^{3+} aqueux et les complexes d'oxalate ($Fe(OH)^{2+}$) qui sont capables d'absorber les rayons UV et visible (Kavitha and Palanivelu 2004) (Peralta-Hernández et al. 2018).

$$Fe(OH)^{2+} + h\nu \rightarrow Fe^{2+} + HO^{\bullet} \; ; \; \lambda < 580 \text{ nm} \quad \text{(Eq. I.24)}$$

$$Fe^{3+} + H_2O \xrightarrow{h\upsilon} Fe^{2+} + H^{+} + HO^{\bullet} \quad \text{(Eq. I.25)}$$

$$H_2O_2 + h\nu \rightarrow 2\ HO^{\bullet}\ ;\ \lambda < 310\ nm \qquad \text{(Eq. I.26)}$$

II-4-1-1- Facteurs influençant le procédé de Fenton et photo-Fenton homogènes

Pour optimiser l'efficacité du procédé Fenton, plusieurs paramètres doivent être pris en considération dont les principaux sont : la concentration initiale des molécules à dégrader, la concentration en réactifs de Fenton (peroxyde d'hydrogène et fer), le pH et la température. Pour les lixiviats, l'effet de ces paramètres sur le taux de dégradation des molécules organiques est en fonction du taux d'élimination de DCO (%) ou du COT (Sharma et al. 2017) (Hamd and Dutta 2020).

a- Effet de pH

La dégradation des polluants organiques par le procédé Fenton est très sensible au pH du milieu réactionnel (Gilpavas et al. 2018). À de faibles valeurs de pH, l'effet de piégeage de $^{\bullet}OH$ par H^+ devient plus fort (Eq. I.27), entraînant une diminution de l'efficacité d'oxydation du processus de Fenton (Hodaifa et al. 2013). Pour des faibles valeurs de pH, l'efficacité du procédé est limitée par la formation d'ion $[Fe(H_2O)]^{2+}$ qui réagit avec H_2O_2 à une vitesse plus lente et l'augmentation de la stabilité de H_2O_2 via la formation de $H_3O_2^+$, qui empêche la production des radicaux $^{\bullet}OH$ (Hamd and Dutta 2020) (Liu et al. 2021). Pourtant, à des valeurs de pH élevées, l'hydrolyse et la précipitation des ions ferriques Fe^{3+} sous forme d'hydroxyde deviennent plus fortes, ce qui entraîne une diminution de la capacité catalytique du Fe^{3+} (Isarain-Chávez et al. 2010) (Zhang et al. 2019). En outre, la carence en ions H^+ empêche la décomposition de H_2O_2 pour générer des radicaux $^{\bullet}OH$ et la décomposition de H_2O_2 en eau et oxygène est accélérée à pH> 5 (Eq. I.22) (Hamd and Dutta 2020).

$$H^+ + HO^{\bullet} + e^- \rightarrow H_2O \qquad \text{(Eq. I.27)}$$

Par conséquent, les polluants organiques dans les eaux usées/lixiviats ne peuvent pas être traités efficacement par le procédé de Fenton conventionnel à des valeurs de pH faible et/ou élevé. Les résultats montrent que la gamme de pH optimale pour la dégradation des polluants organiques par le procédé de Fenton conventionnel se situe entre 2 et 4 (généralement à des valeurs autour de 3) (Ameta et al. 2018). Cet intervalle de pH est également recommandée pour le procédé photo-Fenton en raison de la génération d'espèces avec un coefficient d'absorption de la lumière important où les complexes hydroxy-Fe^{3+} sont plus solubles et $Fe(OH)^{2+}$ est plus photoactif (Hamd and Dutta 2020) (Ortiz et al. 2019).

L'effet du pH des effluents liquides (eaux usées et lixiviats) sur la dégradation des polluants organiques pour les divers procédés de Fenton est similaire à celui du procédé de Fenton conventionnel.

b- Effet de concentration de H_2O_2

La concentration de peroxyde d'hydrogène joue un rôle clé dans le processus de Fenton. En général, le rapport [H_2O_2]/[polluant organique] doit être ajusté en suivant l'équation stœchiométrique de minéralisation du polluant organique en dioxyde de carbone et en eau. Par conséquent, sur la base de la concentration de la molécule organique, la concentration de H_2O_2 est déterminée (Hamd and Dutta 2020). La concentration de peroxyde d'hydrogène est pratiquement utilisée supérieure aux valeurs stœchiométriques pour tenir compte d'autres consommations de H_2O_2. Par exemple, les ions et les radicaux de chlorure ($Cl^{\bullet}$ et $Cl_2^{\bullet-}$) présents dans le milieu réactionnel réagissent également avec H_2O_2 et augmentent sa consommation (Sirtori et al. 2011).

Néanmoins, une quantité excessive de H_2O_2 diminue l'efficacité du processus par l'auto-décomposition de H_2O_2 (Eq. I.22), le piégeage du radical $^{\bullet}OH$ par le peroxyde d'hydrogène qui produit moins de $HO_2^{\bullet}$ réactif (Eq. I.21) et la réaction entre les radicaux $^{\bullet}OH$ et $HO_2^{\bullet}$ pour former de l'eau et de l'oxygène (Eq. I.28), qui réduisent considérablement la vitesse de réaction (Andreozzi et al. 1999) (Vilar et al. 2012) (Hamd and Dutta 2020) (Hu et al. 2018a).

Par conséquent, la stratégie optimale peut envisager un dosage continu pendant l'oxydation afin d'obtenir une élimination maximale des polluants organiques, la concentration optimale de H_2O_2 doit être examinée.

$$HO_2^{\bullet} + HO^{\bullet} \rightarrow H_2O + O_2 \qquad \text{(Eq. I.28)}$$

c- Effet de concentration des ions Fe^{2+}

Les différents processus d'optimisation de Fenton suivent un mécanisme d'oxydation similaire : les Fe^{2+} catalysent la décomposition de H_2O_2 pour produire le $^{\bullet}OH$ fortement oxydant qui peuvent dégrader les polluants organiques réfractaires. Par conséquent, le Fe^{2+} en tant que catalyseur est un paramètre très important affectant l'efficacité de dégradation des polluants organiques (Zhang et al. 2019).

Il est à noter que la présence de fer dans les eaux usées elle-même réduit le besoin d'un fer supplémentaire externe, ce qui est avantageux pour le procédé d'oxydation de Fenton (Vilar et al. 2012).

Habituellement, l'efficacité de dégradation des polluants organiques augmente avec l'augmentation de la concentration du catalyseur Fe^{2+} (Verma and Chaudhari 2020). Cependant, une quantité excessive de Fe^{2+} augmente non seulement les coûts d'exploitation et la production de boues de fer, mais améliore également les effets de piégeage de $^{\bullet}OH$ par Fe^{2+} (Eq. I.29), ce qui limite l'efficacité de dégradation du système (Hamd and Dutta 2020) (Verma and Haritash 2019).

$$Fe^{2+} + {}^{\bullet}OH \rightarrow Fe^{3+} + OH^{-} \qquad \text{(Eq. I.29)}$$

d- Effet de température

Concernant l'effet de la température sur le procédé de Fenton/photo-Fenton, il est possible d'augmenter la vitesse de réaction lors de l'augmentation de la température. La réaction est exothermique, donc pour de faibles concentrations organiques, elle peut augmenter de quelques degrés (Ameta et al. 2018). Néanmoins, lorsque les effluents sont d'une une charge organique élevée, la température peut augmenter considérablement, entraînant des taux de réaction plus élevés car la régénération des ions ferriques en ions ferreux est plus rapide à des températures plus élevées, comme indiqué dans les équations (I.30 – I.32). Cependant, une perte importante de fer est observée au-dessus de 50°C associée à sa précipitation sous forme d'hydroxydes ferriques (équations I.33 – I.36) (Zapata et al. 2010).

En outre, certains procédés de photo-Fenton sont réalisés à 40°C pour augmenter le taux de production de radicaux hydroxyles grâce à l'augmentation de la concentration en $Fe(OH)^{2+}$ produit, d'autres sont réalisés à température ambiante pour éviter la décomposition thermique de H_2O_2 en molécules d'eau et d'oxygène au-dessus de 50°C (Zapata et al. 2010) (Hamd and Dutta 2020). Ainsi, le compromis entre la température et la concentration de de H_2O_2 doit être recherché.

$$Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{2+} + HO_2^{\bullet} + H^{+} \qquad \text{(Eq. I.30)}$$

$$Fe^{3+} + R^{\bullet} \rightarrow Fe^{2+} + R^{+} \qquad \text{(Eq. I.31)}$$

$$Fe^{3+} + HO_2^{\bullet} \rightarrow Fe^{2+} + O_2 + H^{+} \qquad \text{(Eq. I.32)}$$

$$Fe^{3+} + H_2O \rightarrow FeOH^{2+} + H^{+} \qquad \text{(Eq. I.33)}$$

$$FeOH^{2+} + H_2O \rightarrow Fe(OH)^{2+} + H^{+} \qquad \text{(Eq. I.34)}$$

$$Fe(OH)^{2+} + H_2O \rightarrow Fe(OH)_3 + H^{+} \qquad \text{(Eq. I.35)}$$

$$Fe(OH)_3 + H_2O \rightarrow Fe(OH)_{3(solide)} \qquad \text{(Eq. I.36)}$$

Bien qu'une température expérimentale relativement élevée de 40 °C se soit avérée plus efficace dans les procédés de Fenton, la température ambiante (20-25 °C) a souvent été utilisée pour diminuer les coûts opérationnels. Cependant, les procédés photo-Fenton dans les industries de traitement des eaux usées à des températures allant de 35 à 40 °C sont généralement appliqués sans aucun refroidissement (Pouran et al. 2015). Dans ce cas, la décomposition du peroxyde d'hydrogène (Eq. 22) peut être accélérée, entraînant une consommation et des coûts d'exploitation plus élevés. Ainsi, le compromis entre la température et les exigences de H_2O_2 doit être recherché.

II-4-4- Oxydation par les radicaux de Sulfate

Le persulfate (PS), également connu sous le nom de peroxydisulfate, est utilisé pour générer des radicaux sulfates ($SO_4^{\bullet-}$). Le $S_2O_8^{2-}$ a une solubilité aqueuse élevée, une durée de vie plus longue, une grande stabilité dans les applications souterraines, un coût relativement faible et donne des produits finaux bénins, par rapport au permanganate (MnO_4^-) et à l'ozone (O_3) (Yu et al. 2020) (Sun and Wang 2015). Ainsi, il a été largement utilisé pour l'oxydation des polluants organiques des lixiviats (Hu et al. 2020) (Chen et al. 2019a).

Dans les solutions aqueuses, le potentiel standard d'oxydoréduction (E^0) du $S_2O_8^{2-}$ pour la réaction en demi-cellule est de 2,01 V (Eq. I.37). À titre de comparaison, le potentiel redox de l'ozone, du peroxyde d'hydrogène et du permanganate est également indiqué dans les équations (I.38 – I.40), respectivement.

$$S_2O_8^{2-} + 2e^- \rightarrow 2\ SO_4^- \ ; \qquad E^0 = 2.01\ V \qquad \text{(Eq. I.37)}$$

$$O_{3(g)} + 2H^+ + 2e^- \rightarrow O_{2(g)} + H_2O \ ; \qquad E^0 = 2.07\ V \qquad \text{(Eq. I.38)}$$

$$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O \ ; \quad E^0 = 1.78\ V \qquad \text{(Eq. I.39)}$$

$$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- \rightarrow MnO_{2(s)} + 2H_2O \ ; \qquad E^0 = 1.70\ V \qquad \text{(Eq. I.40)}$$

On peut voir que le $S_2O_8^{2-}$ ait un pouvoir oxydant élevé. Cependant, l'oxydation par le $S_2O_8^{2-}$ à température ambiante n'est pas efficace. La chaleur, les irradiations UV ou les ions/oxydes métalliques sont nécessaires pour activer le $S_2O_8^{2-}$ afin de produire des espèces hautement réactives telles que les radicaux du sulfate ($SO_4^{\bullet-}$) et les radicaux hydroxyle ($HO^{\bullet}$) (Oh et al. 2016) (Sun and Wang 2015).

Les radicaux générés sont capables d'oxyder les polluants organiques en CO_2, H_2O et acides, ions ou groupes inorganiques.

Les réactions suivantes décrivent les deux façons d'activation de $S_2O_8^{2-}$: Homolyse de la liaison peroxyde en utilisant la chaleur ou la lumière (Eq. I.41) et activation par des donneurs d'électrons, y compris $e^-(aq)$ par radiolyse de l'eau ou des ions métalliques de faible valence M^{n+} (Eq. I.42) (Javaid and Qazi 2019) (Chen et al. 2019a).

$$S_2O_8^{2-} \xrightarrow{\Delta \text{ ou } h\upsilon} 2SO_4^{\bullet-} \qquad \text{(Eq. I.41)}$$

$$S_2O_8^{2-} + M^{n+} \rightarrow SO_4^{\bullet-} + SO_4^{2-} + M^{(n+1)+1} \qquad \text{(Eq. 42)}$$

Comme alternatives à l'activation par la chaleur et les UV, les ions de métaux de transition, tels que les ions ferreux, se sont révélés efficaces pour décomposer le $S_2O_8^{2-}$ pour la production de $SO_4^{\bullet-}$ (Oh et al. 2009) (Ji et al. 2014) (Asha et al. 2017) (Jhones dos Santos et al. 2021). La réaction stœchiométrique entre le persulfate et le fer ferreux est donnée par Eq. I.43 :

$$S_2O_8^{2-} + 2Fe^{2+} \rightarrow 2Fe^{3+} + 2SO_4^{2-} \qquad \text{(Eq. I.43)}$$

Les radicaux sulfates sont produits par les étapes ci-dessous (Eq. I.44 et I.45) :

$$S_2O_8^{2-} + Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + SO_4^{2-} + SO_4^{\bullet-} \qquad \text{(Eq. I.44)}$$

$$SO_4^{\bullet-} + Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + SO_4^{2-} \qquad \text{(Eq. I.45)}$$

Suivant des voies similaires, d'autres ions métalliques tels que le cuivre, l'argent, le cérium et le cobalt se sont également révélés efficaces pour la décomposition du $S_2O_8^{2-}$ (Duan et al. 2018) (Sun and Wang 2015).

Ensuite, les radicaux sulfates produits ($SO_4^{\bullet-}$) sont capables d'initier une série de réactions radicalaires en chaîne pour faciliter la dégradation des composés organiques (Sun and Wang 2015). La réaction (Eq. I.46) entre $S_2O_8^{2-}$ et une molécule organique R est également à l'origine de $SO_4^{\bullet-}$ (Matzek et Carter, 2016). Les $SO_4^{\bullet-}$ ont la capacité de générer $^{\bullet}OH$ à des valeurs de pH <7 (Eq. I.47) ou en milieu alcalin (Eq. I.48) (Devi et al. 2016) (Matzek and Carter 2016). En outre, il a été établi que l'espèce prédominante est $SO_4^{\bullet-}$ à pH <7 et $^{\bullet}OH$ à pH 12, alors qu'aucun d'entre eux ne prévaut à pH 9 (Romero et al. 2010) (Akbari et al. 2016). D'autre part, $SO_4^{\bullet-}$ peut dimériser pour former $S_2O_8^{2-}$ selon la réaction parasite (Eq. 49).

$$S_2O_8^{2-} + R \rightarrow 2SO_4^{\bullet-} + R^{\bullet} \qquad \text{(Eq. 46)}$$

$$SO_4^{\bullet-} + H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + {}^{\bullet}OH + H^+ \qquad \text{(Eq. 47)}$$

$$SO_4^{\bullet-} + OH^- \rightarrow SO_4^{2-} + {}^{\bullet}OH \qquad \text{(Eq. 48)}$$

$$2SO_4^{\bullet-} \rightarrow S_2O_8^{2-} \qquad \text{(Eq. 49)}$$

II-4-5- Avantages et inconvénients de certaines techniques de POA

Le tableau I-9 résume les avantages et les inconvénients de certaines techniques du procédé d'oxydation avancée (Guivarch 2004):

Tableau I-9: Comparaison entre les procédés d'oxydation avancée

Techniques	Avantages	Inconvénients
O_3/UV	- Oxydant puissant ; - Production relativement simple de radicaux libres ; - Formation de H_2O_2.	- Traitement onéreux ; - Réaction limité par le transfert de masse ; - Faible pénétration des rayons UV dans les effluents troubles ; - Efficacité et durée de vie des lampes UV limitées ; Minéralisation souvent incomplète ; sous-produits inconnus.
H_2O_2/Fe^{2+} (Fenton)	- Oxydant puissant ; - Décoloration rapide de la solution ; minéralisation des colorants organiques.	Requiert un apport constant en H_2O_2 ; transport ; stockage et manipulation de H_2O_2.
H_2O_2/UV	- Source importante et directe de radicaux hydroxyles - Activation par UV et/ou sel de fer - Rendement quantique de la photolyse ≈ 1.	- Transport, stockage et manipulation de H_2O_2 ; - Efficacité et durée de vie des lampes UV limitée ; - Faible coefficient d'absorption de H_2O_2 ; - Production de sous-produits inconnus.

Conclusion

Cette synthèse bibliographique nous a permis de conclure que malgré les efforts déployés, la gestion des rejets des lixiviats émanant des décharges publiques, présente jusqu'à l'heure actuelle un risque de pollution nocive. Il a été noté par ailleurs que les paramètres et les conditions influençant la formation du lixiviat sont variés et chevauchés, à savoir les types déchets ménagers (biodégradables ou non biodégradables), les types des décharges destinées à la gestion de ces déchets (sauvages, contrôlées, sanitaires…), et les conditions climatiques (précipitations et température). Ces considérations affectent les mécanismes de la formation du lixiviat et par conséquent sa composition chimique et biologique, ce qui a conduit à une diversité des appellations, des terminologies et définitions relatives à la délimitation et au nombre des phases de sa formation, et aux valeurs des paramètres déterminant sa classification selon l'âge (jeune, intermédiaire ou stable), ce qui amène les chercheurs à des justifications très diverses du choix d'un procédé de traitement ou d'un autre dans les travaux de recherche, et nous mène à affirmer qu'il n'existe aucun processus typique de traitement des lixiviats de décharge. Cependant, la combinaison de deux ou trois procédés est souvent appliquée afin de réduire au maximum la charge polluante complexe pour répondre aux différentes exigences et pour gérer les différents types de lixiviats.

De nombreux procédés ont été développés par les chercheurs pour le traitement de ces effluents. Ceux-ci sont basés sur des méthodes physiques, chimiques et biologiques. Bien qu'il n'existe pas encore de solutions parfaites qui permettent d'éliminer quasiment totalement les polluants contenus dans les lixiviats, certains procédés semblent être plus efficaces que d'autres. Cependant, les études sur les procédés combinés de deux ou trois techniques de traitement pour réduire au maximum la charge polluante complexe des lixiviats se font rares. L'utilisation de ces procédés hybrides dépend essentiellement des valeurs ajoutées induites par le choix des matériaux adsorbants, du coût d'investissement, de débit d'effluents à traiter, de l'objectif du traitement ainsi que de son impact sur la santé de l'homme et l'environnement.

Références bibliographiques

Aher A, Papp J, Colburn A, Wan H, Hatakeyama E, Prakash P, Weaver B, Bhattacharyya D (2017) Naphthenic acids removal from high TDS produced water by persulfate mediated iron oxide functionalized catalytic membrane, and by nanofiltration. Chem Eng J 327:573–583 . https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.06.128

Ahmed FN, Lan CQ (2012) Treatment of landfill leachate using membrane bioreactors: A review. Desalination 287:41–54 . https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.12.012

Akbari S, Ghanbari F, Moradi M (2016) Bisphenol A degradation in aqueous solutions by electrogenerated ferrous ion activated ozone, hydrogen peroxide and persulfate: Applying low current density for oxidation mechanism. Chem Eng J 294:298–307 . https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.02.106

Ameta R, Chohadia AK, Jain A, Punjabi PB (2018) Chapter 3 - Fenton and Photo-Fenton Processes. In: Ameta SC, Ameta R (eds) Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: Emerging Green Chemical Technology. pp 49–87

Andreozzi R, Caprio V, Insola A, Marotta R (1999) Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. Catal Today 53:51–59 . https://doi.org/10.1016/S0920-5861(99)00102-9

Asha TT, Gandhimathi R, Ramesh ST, Nidheesh P V. (2017) Treatment of stabilized leachate by ferrous-Activated persulfate oxidative system. J Hazardous, Toxic, Radioact Waste 21:1–6 . https://doi.org/10.1061/(ASCE)HZ.2153-5515.0000328

Awad AM, Shaikh SMR, Jalab R, Gulied MH, Nasser MS, Benamor A, Adham S (2019) Adsorption of Organic Pollutants by Natural and Modified Clays: A Comprehensive Review. Sep Purif Technol 228:115719 . https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.115719

Baiju A, Gandhimathi R, Ramesh ST, Nidheesh P V. (2018) Combined heterogeneous Electro-Fenton and biological process for the treatment of stabilized landfill leachate. J Environ Manage 210:328–337 . https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.01.019

Bakraouy H, Souabi S, Digua K, Dkhissi O, Sabar M, Fadil M (2017) Optimization of the treatment of an anaerobic pretreated landfill leachate by a coagulation–flocculation process using experimental design methodology. Process Saf Environ Prot 109:621–630 . https://doi.org/10.1016/j.psep.2017.04.017

Benítez SO, Lozano-Olvera G, Morelos RA, Vega CA de (2008) Mathematical modeling to predict residential solid waste generation. Waste Manag 28:7–13 . https://doi.org/10.1016/j.wasman.2008.03.020

Bhandari VM, Ranade V V. (2014) Advanced Physico-chemical Methods of Treatment for Industrial Wastewaters. In: Ranade ivek V., Bhandari VM (eds) Industrial Wastewater Treatment, Recycling and Reuse. Butterworth-Heinemann, pp 81–140

Bove D, Merello S, Frumento D, Al Arni S, Aliakbarian B, Converti A (2015) A Critical Review of Biological Processes and Technologies for Landfill Leachate Treatment. Chem Eng Technol 38:2115–2126 . https://doi.org/10.1002/ceat.201500257

Bratby J (2006) Coagulation and flocculation in water and wastewater treatment - Second edition. IWA Publishing, London, UK

Cerminara G, Cossu R (2018) 1.2 - Waste Input to Landfills. In: Cossu R, Stegmann R (eds) Solid Waste Landfilling. Elsevier, pp 15–39

Chaouki Z (2019) Traitements des lixiviats de la décharge publique de Mediouna par des procédés hybrides impliquant la coagulation, l'adsorption et les procédés d'oxydation avancée. Université Sidi Mohamed Ben Abdellah, Maroc

Chaouki Z, Khalil F, Ijjaali M, Valdés H, Rafqah S, Sarakha M, Zaitan H (2017) Use of combination of coagulation and adsorption process for the landfill leachate treatment from Casablanca city. Desalin Water Treat 83:262–271 . https://doi.org/10.5004/dwt.2017.20743

Chaudhari LB, Murthy ZVP (2010) Treatment of landfill leachates by nanofiltration. J Environ Manage 91:1209–1217 . https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.01.007

Chen C, Feng H, Deng Y (2019) Re-evaluation of sulfate radical based–advanced oxidation processes (SR-AOPs) for treatment of raw municipal landfill leachate. Elsevier Ltd

Cheng WP, Chi FH, Li CC, Yu RF (2008) A study on the removal of organic substances from low-turbidity and low-alkalinity water with metal-polysilicate coagulants. Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp 312:238–244 . https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2007.06.060

Cossu R, Ehrig H, Muntoni A (2018) Chapter 10.4 - Physical-Chemical Leachate Treatment. In: Cossu R, Stegmann R (eds) Solid Waste Landfilling. Elsevier BV, pp 575–632

Dąbrowski A (2001) Adsorption - From theory to practice. Adv Colloid Interface Sci 93:135–224 . https://doi.org/10.1016/S0001-8686(00)00082-8

Deng Y (2009) Advanced oxidation processes (AOPs) for reduction of organic pollutants in landfill leachate: A review. Int J Environ Waste Manag 4:366–384 . https://doi.org/10.1504/IJEWM.2009.027402

Deng Y, Zhao R (2015) Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment. Curr Pollut Reports 1:167–176 . https://doi.org/10.1007/s40726-015-0015-z

Devi P, Das U, Dalai AK (2016) In-situ chemical oxidation: Principle and applications of peroxide and persulfate treatments in wastewater systems. Sci Total Environ 571:643–657 . https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.07.032

Donohue MD, Aranovich GL (1998) Classification of Gibbs adsorption isotherms. Adv Colloid Interface Sci 76–77:137–152 . https://doi.org/10.1016/S0001-8686(98)00044-X

Duan X, Sun H, Tade M, Wang S (2018) Metal-free activation of persulfate by cubic mesoporous carbons for catalytic oxidation via radical and nonradical processes. Catal Today 307:140–146 . https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.04.038

Ehrig H, Stegmann R (2019) Chapter 10.5 - Combination of Different MSW Leachate Treatment Processes. In: Cossu R, Stegmann R (eds) Solid Waste Landfilling: Concepts, Processes, Technologies. Elsevier Inc., pp 633–646

Ehrig H, Stegmann R, Robinson T (2018) Chapter 10.3 - Biological Leachate Treatment. In: Cossu

R, Stegmann R (eds) Solid Waste Landfilling (Concepts, Processes, Technologies). Elsevier BV, pp 541–574

Fitzke B, Blume T, Wienands H, Cambiella Á (2013) Chapter 6 Hybrid Processes for the Treatment of Leachate from Landfills. In: Coca-Prados J, Gutiérrez-Cervelló G (eds) Economic Sustainability and Environmental Protection in Mediterranean Countries through Clean Manufacturing Methods. Springer Science+Business Media Dordrecht, pp 107–126

Flotron V (2004) La réaction de Fenton comme procédé de réhabilitation dans le traitement des eaux : application à la dégradation des hydrocarbures aromatiques polycycliques dans les eaux et les boues résiduaires. Institut National Agronomique Paris-Grignon, France

Foo KY, Hameed BH (2009) An overview of landfill leachate treatment via activated carbon adsorption process. J Hazard Mater 171:54–60 . https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.06.038

Freundlich H, Heller W (1939) The adsorption of cis- and trans-azobenzene. J Am Chem Soc 61:2228–2230

Freundlich HMF (1906) Uber die Adsorption in Losungen. Zeitschrift für Phys Chemie 57:385–470

Gavrilescu M (2010) Options for the Treatment and Management of Municipal Landfill Leachate : Common and Specific Issues. Clean – Soil, Air, Water 38:1101–1110 . https://doi.org/10.1002/clen.200900184

Giles CH, D'Silva AP, Easton IA (1974) A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm part. II. Experimental interpretation. J Colloid Interface Sci 47:766–778 . https://doi.org/10.1016/0021-9797(74)90253-7

Gilpavas E, Dobrosz-gómez I, Gómez-garcía MÁ (2018) Optimization of solar-driven photo-electro-Fenton process for the treatment of textile industrial wastewater. J Water Process Eng 24:49–55 . https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2018.05.007

Gregory J (2009) Monitoring particle aggregation processes. Adv Colloid Interface Sci 147–148:109–123 . https://doi.org/10.1016/j.cis.2008.09.003

Guibal E, Van Vooren M, Dempsey BA, Roussy J (2006) A review of the use of chitosan for the removal of particulate and dissolved contaminants. Sep Sci Technol 41:2487–2514 . https://doi.org/10.1080/01496390600742807

Guivarch E (2004) Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro-Fenton" : application à la minéralisation des colorants synthétiques. Université de Marne-La-Vallée, France

H. J. H. Fenton MA (1894) Oxidation of tartaric acid in presence of iron. J Chem Soc Trans 65:899–910

Hamd WS, Dutta J (2020) Heterogeneous photo-Fenton reaction and its enhancement upon addition of chelating agents. In: Bonelli B, Freyria FS, Rossetti I, Sethi R (eds) Nanomaterials for the Detection and Removal of Wastewater Pollutants. Elsevier Inc., pp 303–330

Hanna O-P, Gajewska M, Wojciechowska E, Pempkowiak J (2015) Chapter 8 - Landfill Leachate Treatment in Treatment Wetlands. In: Treatment Wetlands for Environmental Pollution Control.

Springer, Cham, pp 143–156

Ho Y-S (1995) Adsorption of heavy metals from waste streams by peat. University of Birmingham, Birmingham, U.K

Ho YS, McKay G (1998) Sorption of dye from aqueous solution by peat. Chem Eng J 70:115–124 . https://doi.org/10.1016/S1385-8947(98)00076-X

Hodaifa G, Ochando-Pulido JM, Rodriguez-Vives S, Martinez-Ferez A (2013) Optimization of continuous reactor at pilot scale for olive-oil mill wastewater treatment by Fenton-like process. Chem Eng J 220:117–124 . https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.01.065

Hodaifa G, Paladino O, Malvis A, Seyedsalehi M, Neviani M (2019) Chapter 10 - Green techniques for wastewaters. In: Ren H, Zhang X (eds) Interface Science and Technology. Elsevier Inc., pp 217–240

Hu C, Huang D, Zeng G, Cheng M, Gong X, Wang R, Xue W, Hu Z, Liu Y (2018a) The combination of Fenton process and Phanerochaete chrysosporium for the removal of bisphenol A in river sediments: Mechanism related to extracellular enzyme, organic acid and iron. Chem Eng J 338:432–439 . https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.01.068

Hu L, Wang P, Shen T, Wang Q, Wang X, Xu P, Zheng Q, Zhang G (2020) The application of microwaves in sulfate radical-based advanced oxidation processes for environmental remediation: A review. Sci Total Environ 722: . https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137831

Hu Y, Lu Y, Liu G, Luo H, Zhang R, Cai X (2018b) Effect of the structure of stacked electro-Fenton reactor on treating nanofiltration concentrate of landfill leachate. Chemosphere 202:191–197 . https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.03.103

Isarain-Chávez E, Arias C, Cabot PL, Centellas F, Rodríguez RM, Garrido JA, Brillas E (2010) Mineralization of the drug β-blocker atenolol by electro-Fenton and photoelectro-Fenton using an air-diffusion cathode for H_2O_2 electrogeneration combined with a carbon-felt cathode for Fe2+ regeneration. Appl Catal B Environ 96:361–369 . https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.02.033

Javaid R, Qazi UY (2019) Catalytic oxidation process for the degradation of synthetic dyes: An overview. Int J Environ Res Public Health 16:1–27 . https://doi.org/10.3390/ijerph16112066

Jhones dos Santos A, Sirés I, Brillas E (2021) Removal of bisphenol A from acidic sulfate medium and urban wastewater using persulfate activated with electroregenerated Fe2+. Chemosphere 263:1–11 . https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128271

Ji Y, Ferronato C, Salvador A, Yang X, Chovelon JM (2014) Degradation of ciprofloxacin and sulfamethoxazole by ferrous-activated persulfate: Implications for remediation of groundwater contaminated by antibiotics. Sci Total Environ 472:800–808 . https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.11.008

Joseph K, Esakku S, Nagendran R, Visvanathan C (2005) A Decision Making Tool for Dumpsite a Decision Making Tool for Dumpsite Rehabilitation in Developing Countries. In: Proceedings Sardinia, International Waste Management and Landfill Symposium, Italy

Kamaruddin MA, Suffian M, Hamidi Y, Aziz A, Hung Y-T, Yusoff MS, Aziz HA, Hung Y-T (2015) Sustainable treatment of landfill leachate. Appl Water Sci 5:113–126 .

https://doi.org/10.1007/s13201-014-0177-7

Kavitha V, Palanivelu K (2004) The role of ferrous ion in Fenton and photo-Fenton processes for the degradation of phenol. Chemosphere 55:1235–1243 . https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2003.12.022

Kecili R, Hussain CM (2018) Chapter 4 - Mechanism of Adsorption on Nanomaterials. In: Hussain CM (ed) Nanomaterials in Chromatography. Elsevier Inc., pp 89–115

Kjeldsen P, Barlaz MA, Rooker AP, Baun A, Ledin A, Christensen TH (2002) Present and Long-Term Composition of MSW Landfill Leachate: A Review Present and Long-Term Composition of MSW Landfill Leachate: A Review. Crit Rev Environ Sci Technol 32:37–41

Kratochvil D, Volesky B (1998) Advances in the biosorption of heavy metals. Trends Biotechnol 16:291–300 . https://doi.org/10.1016/S0167-7799(98)01218-9

Kurniawan TA, Lo WH, Chan GYS (2006) Physico-chemical treatments for removal of recalcitrant contaminants from landfill leachate. J Hazard Mater 129:80–100 . https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.08.010

Lagergren S (1889) About the Theory of so Called Adsorption of Soluble Substances. K Sven Vetenskapsakademiens 24:4–5

Langmuir I (1916) The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids. J Am Chem Soc 38:2221–2295 . https://doi.org/10.1021/ja02268a002

Lee KE, Morad N, Teng TT, Poh BT (2012) Development, characterization and the application of hybrid materials in coagulation/flocculation of wastewater: A review. Chem Eng J 203:370–386 . https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.06.109

Lei L, Li X, Zhang X (2008) Ammonium removal from aqueous solutions using microwave-treated natural Chinese zeolite. Sep Purif Technol 58:359–366 . https://doi.org/10.1016/j.seppur.2007.05.008

Li W, Hua T, Zhou Q, Zhang S, Li F (2010) Treatment of stabilized landfill leachate by the combined process of coagulation/flocculation and powder activated carbon adsorption. Desalination 264:56–62 . https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.07.004

Limousin G, Gaudet JP, Charlet L, Szenknect S, Barthès V, Krimissa M (2007) Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. Appl Geochemistry 22:249–275 . https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2006.09.010

Linde K, Jönsson AS (1995) Nanofiltration of salt solutions and landfill leachate. Desalination 103:223–232 . https://doi.org/10.1016/0011-9164(95)00075-5

Liu Y, Zhao Y, Wang J (2021) Fenton/Fenton-like processes with in-situ production of hydrogen peroxide/hydroxyl radical for degradation of emerging contaminants: Advances and prospects. J Hazard Mater 404:124191 . https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124191

Lu R, Zhang Y, Zhou F, Wang X, An Q, Meng Z (2013) Novel polyaluminum ferric chloride composite coagulant from Bayer red mud for wastewater treatment. Desalin Water Treat 52:7645–7653 . https://doi.org/10.1080/19443994.2013.831791

Lu WY, Zhang T, Zhang DY, Li CH, Wen JP, Du LX (2005) A novel bioflocculant produced by Enterobacter aerogenes and its use in defecating the trona suspension. Biochem Eng J 27:1–7 . https://doi.org/10.1016/j.bej.2005.04.026

Luo H, Zeng Y, Cheng Y, He D, Pan X (2020) Recent advances in municipal landfill leachate: A review focusing on its characteristics, treatment, and toxicity assessment. Sci Total Environ 703:135468 . https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135468

Matzek LW, Carter KE (2016) Activated persulfate for organic chemical degradation: A review. Chemosphere 151:178–188 . https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.02.055

Milad ZA (2014) An Experimental Investigation of Landfill Leachate Impact on Surrounding Soil. Cardiff University, Wales

Modin H (2012) Modern landfill leachates – quality and treatment. Lund University, Sweden

Ng LY, Ng CY, Mahmoudi E, Ong CB, Mohammad AW (2018) A review of the management of inflow water, wastewater and water reuse by membrane technology for a sustainable production in shrimp farming. J Water Process Eng 23:27–44 . https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2018.02.020

Oh SY, Kim HW, Park JM, Park HS, Yoon C (2009) Oxidation of polyvinyl alcohol by persulfate activated with heat, Fe^{2+}, and zero-valent iron. J Hazard Mater 168:346–351 . https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.02.065

Oh W-D, Dong Z, Lim T-T (2016) Generation of sulfate radical through heterogeneous catalysis for organic contaminants removal: Current development, challenges and prospects. Appl Catal B Environ 194:169–201 . https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.04.003

Oloibiri VA (2013) Ozonation of Biologically Treated Landfill Leachate. Ghent University, Belgium

Olusegun A, Makun HA, Ogara IM, Edema M, Idahor KO, Oluwabamiwo BF, Eshiett ME (2020) Advancements in the Fenton Process for Wastewater Treatment. In: Bustillo-Lecompte C (ed) Advanced Oxidation Processes - Applications, Trends, and Prospects. IntechOpen, p 38

Ortiz I, Rivero MJ, Margallo M (2019) Chapter 6 - Advanced oxidative and catalytic processes. In: Galanakis CM, Agrafioti E (eds) Sustainable Water and Wastewater Processing. Elsevier, pp 161–201

Peralta-Hernández JM, Vijay S, Rodríguez-Narváez O, Pacheco-Álvarez MA (2018) Photo and Solar Fenton Processes for Wastewater Treatment. In: Electrochemical Water and Wastewater Treatment. pp 223–237

Pouran RS, Abdul Aziz AR, Wan Daud WMA (2015) Review on the main advances in photo-Fenton oxidation system for recalcitrant wastewaters. J Ind Eng Chem 21:53–69 . https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.05.005

Reshadi MAM, Bazargan A, McKay G (2020) A review of the application of adsorbents for landfill leachate treatment: Focus on magnetic adsorption. Sci Total Environ 731:138863 . https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.138863

Rojas-Reyna R, Schwarz S, Heinrich G, Petzold G, Schütze S, Bohrisch J (2010) Flocculation efficiency of modified water soluble chitosan versus commonly used commercial polyelectrolytes.

Carbohydr Polym 81:317–322 . https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.02.010

Romero A, Santos A, Vicente F, González C (2010) Diuron abatement using activated persulphate: Effect of pH, Fe(II) and oxidant dosage. Chem Eng J 162:257–265 . https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.05.044

Roudi AM, Kamyab H, Chelliapan S, Ashokkumar V, Kumar A, Yadav KK, Gupta N (2020) Application of response surface method for Total organic carbon reduction in leachate treatment using Fenton process. Environ Technol Innov 19:101009 . https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.101009

Shammas NK (2005) Coagulation and Flocculation. In: Wang LK, Hung Y-T, Shammas NK (eds) Physicochemical Treatment Processes. Handbook of Environmental Engineering, vol 3. Humana Press, pp 103–139

Sharma S, Kapoor S, Christian RA (2017) Effect of Fenton process on treatment of simulated textile wastewater : optimization using response surface methodology. Int J Environ Sci Technol 14:1665–1678 . https://doi.org/10.1007/s13762-017-1253-y

Sil A, Kumar S (2017) 17 - Landfill Leachate Treatment. In: Wong JW-C, Tyagi RD, Pandey A (eds) Current Developments in Biotechnology and Bioengineering: Solid Waste Management. Elsevier B.V., pp 391–406

Sillanpää M, Ncibi MC, Matilainen A, Vepsäläinen M (2018) Removal of natural organic matter in drinking water treatment by coagulation: A comprehensive review. Chemosphere 190:54–71 . https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.09.113

Singh RP, Pal S, Krishnamoorthy S, Adhikary P, Ali SA (2009) High-technology materials based on modified polysaccharides. Pure Appl Chem 81:525–547 . https://doi.org/10.1351/PAC-CON-08-08-17

Sirtori C, Zapata A, Gernjak W, Malato S, Lopez A, Agüera A (2011) Solar photo-Fenton degradation of nalidixic acid in waters and wastewaters of different composition. Analytical assessment by LC-TOF-MS. Water Res 45:1736–1744 . https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.11.023

Sivasankar V, Rajkumar S, Murugesh S, Darchen A (2012) Influence of shaking or stirring dynamic methods in the defluoridation behavior of activated tamarind fruit shell carbon. Chem Eng J 197:162–172 . https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.05.023

Stegmann R (2018) Chapter 10.1 - Strategic Issues in Leachate Management. In: Cossu R, Stegmann R (eds) Solid Waste Landfilling. Elsevier, pp 501–509

Sun H, Wang S (2015) Catalytic oxidation of organic pollutants in aqueous solution using sulfate radicals. In: Catalysis: Volume 27. The Royal Society of Chemistry, Netherlands, pp 209–247

Suopajärvi T (2015) Functionalized nanocelluloses in wastewater treatment applications. University of Oulu, Finland

Syzdek AC, Ahlert RC (1984) Separation of landfill leachate with polymeric ultrafiltration membranes. J Hazard Mater 9:209–220 . https://doi.org/10.1016/0304-3894(84)80018-7

Tebbutt THY (1998) 12 - Coagulation. In: Tebbutt THY (ed) Principles of Water Quality control

(Fifth Edition). Butterworth-Heinemann, pp 151–161

Thomas N, Dionysiou DD, Pillai SC (2020) Heterogeneous Fenton Catalysts: A Review of Recent Advances. J Hazard Mater 404:124082 . https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124082

Townsend TG, Powell J, Jain P, Xu Q, Tolaymat T, Reinhart D (2015) Chapter 11 - Leachate Control, Storage, and Treatment. In: Sustainable Practices for Landfill Design and Operation. Springer, New York, NY, pp 1–472

Trabelsi S (2012) Etudes de traitement des lixiviats des déchets urbains par les procédés d'oxydation avancée photochimiques et électrochimiques : application aux lixiviats de la décharge tunisienne "Jebel Chakir". Université Paris-Est, France; Université de Carthage, Tunisie

Tran HN, You S, Hosseini-Bandegharaei A, Chao H (2017) Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review. Water Res 120:88–116 . https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.04.014

Trebouet D, Schlumpf JP, Jaouen P, Quemeneur F (2001) Stabilized landfill leachate treatment by combined physicochemical–nanofiltration processes. Water Res 35:2935–2942 . https://doi.org/10.1016/S0043-1354(01)00005-7

Tripathy T, De BR (2006) Flocculation : A New Way to Treat the Waste Water. J Phys Sci 10:93–127

Unuabonah EI, Omorogie MO, Oladoja NA (2019) Modeling in Adsorption: Fundamentals and Applications. In: Kyzas GZ, Mitropoulos AC (eds) Composite Nanoadsorbents. Elsevier Inc., pp 85–118

Ushikoshi K, Kobayashi T, Uematsu K, Toji A, Kojima D, Matsumoto K (2002) Leachate treatment by the reverse osmosis system. Desalination 150:121–129 . https://doi.org/10.1016/S0011-9164(02)00937-2

Verma AK, Dash RR, Bhunia P (2012) A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters. J Environ Manage 93:154–168 . https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2011.09.012

Verma M, Haritash AK (2019) Degradation of amoxicillin by Fenton and Fenton-integrated hybrid oxidation processes. J Environ Chem Eng 7:102886 . https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.102886

Verma V, Chaudhari PK (2020) Optimization of multiple parameters for treatment of coking wastewater using Fenton oxidation. Arab J Chem 13:5084–5095 . https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2020.02.008

Vilar VJP, Silva TFCV, Santos MAN, Fonseca A, Saraiva I, Boaventura RAR (2012) Evaluation of solar photo-Fenton parameters on the pre-oxidation of leachates from a sanitary landfill. Sol Energy 86:3301–3315 . https://doi.org/10.1016/j.solener.2012.08.014

Vithanage M, Wijesekara SSRMDHR, Siriwardana AR, Mayakaduwa SS, Ok YS (2014) Management of Municipal Solid Waste Landfill Leachate : A Global Environmental Issue. In: Malik A, Grohmann E, Akhtar R (eds) Environmental Deterioration and Human Health. Springer, Dordrecht, pp 263–288

Wang LK, Pereira NC, Hung Y-T (2004) Handbook of Environmental Engineering. In: Wang LK,

Pereira NC, Hung Y-T (eds) Air Pollution Control Engineering. Humana Press, p 493

Wei H, Gao B, Ren J, Li A, Yang H (2018) Coagulation/flocculation in dewatering of sludge: A review. Water Res 143:608–631 . https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.07.029

Wiszniowski J, Robert D, Surmacz-Gorska J, Miksch K, Weber J V. (2006) Landfill leachate treatment methods: A review. Environ Chem Lett 4:51–61 . https://doi.org/10.1007/s10311-005-0016-z

Yang R, Li H, Huang M, Yang H, Li A (2016) A review on chitosan-based fl occulants and their applications in water. Water Res 95:59–89 . https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.02.068

Yang Z, Yang H, Jiang Z, Cai T, Li H, Li H, Li A, Cheng R (2013) Flocculation of both anionic and cationic dyes in aqueous solutions by the amphoteric grafting flocculant carboxymethyl chitosan-graft-polyacrylamide. J Hazard Mater 254–255:36–45 . https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.03.053

Yao P, Peng Y (2013) Perspectives on technology for landfill leachate treatment. Arab J Chem 10:S2567–S2574 . https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.09.031

Youcai Z (2018a) Chapter 1 - Leachate Generation and Characteristics. In: Youcai Z (ed) Pollution Control Technology for Leachate from Municipal Solid Waste. Elsevier BV, pp 1–30

Youcai Z (2018b) Chapter 5 - Leachate Treatment Engineering Processes. In: Youcai Z (ed) Pollution Control Technology for Leachate from Municipal Solid Waste. Butterworth-Heinemann, pp 361–522

Youcai Z (2018c) Chapter 2 - Physical and Chemical Treatment Processes for Leachate. In: Pollution Control Technology for Leachate from Municipal Solid Waste. Elsevier BV, Shanghai, China, pp 31–183

Yu X, Sun J, Li G, Huang Y, Li Y, Xia D, Jiang F (2020) Integration of $^{\bullet}SO_4^-$-based AOP mediated by reusable iron particles and a sulfidogenic process to degrade and detoxify Orange II. Water Res 174: . https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.115622

Zapata A, Oller I, Rizzo L, Hilgert S, Maldonado MI, Sánchez-Pérez JA, Malato S (2010) Evaluation of operating parameters involved in solar photo-Fenton treatment of wastewater: Interdependence of initial pollutant concentration, temperature and iron concentration. Appl Catal B Environ 97:292–298 . https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.04.020

Zhang M hui, Dong H, Zhao L, Wang D xi, Meng D (2019) A review on Fenton process for organic wastewater treatment based on optimization perspective. Sci Total Environ 670:110–121 . https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.03.180

Zhang Z, Xia S, Zhang J (2010) Enhanced dewatering of waste sludge with microbial flocculant TJ-F1 as a novel conditioner. Water Res 44:3087–3092 . https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.02.033

Zhao C, Zhou J, Yan Y, Yang L, Xing G, Li H, Wu P, Wang M, Zheng H (2020a) Application of coagulation/flocculation in oily wastewater treatment: A review. Sci Total Environ In Press: . https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142795

Zhao Q, Zhao X, Cao J (2020b) 7. Advanced Nanomaterials for Degrading Persistent Organic

Pollutants. In: Zhao Q (ed) Advanced Nanomaterials for Pollutant Sensing and Environmental Catalysis. Elsevier, pp 249–306

Zou J, Zhu H, Wang F, Sui H, Fan J (2011) Preparation of a new inorganic-organic composite flocculant used in solid-liquid separation for waste drilling fluid. Chem Eng J 171:350–356 . https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.03.100

Zouboulis AI, Moussas PA, Vasilakou F (2008) Polyferric sulphate: Preparation, characterisation and application in coagulation experiments. J Hazard Mater 155:459–468 . https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.11.108

Chapitre II : Matériel et Méthodes

Ce chapitre présente l'ensemble de matériel et méthodes utilisés pour réaliser la partie expérimentale de la thèse, à savoir le site de l'échantillonnage du lixiviat, les modes opératoires de sa caractérisation, les techniques de caractérisation des matériaux adsorbants, ainsi que les protocoles expérimentaux suivis et les dispositifs utilisés pour son traitement.

Introduction

Le présent chapitre a pour objectif de décrire les matériaux, les méthodes de caractérisation et d'analyses exploitées et appliquées au cours de ce travail de thèse ainsi que les différents dispositifs expérimentaux utilisés pour les cinq procédés de traitement de lixiviat appliqués individuellement et/ou en combinaison séquentielle (Coagulation-floculation ; procédé aérobie par aération ; adsorption ; fenton ; photo-Fenton). Il est réparti en cinq parties :

- **La première partie** concerne les différents produits chimiques et les adsorbants utilisés ;
- **La deuxième partie** porte sur la description du site de la décharge publique contrôlée de Fès (DPCF) et la technique d'échantillonnage du lixiviat ;
- **La troisième partie est** consacrée aux différentes méthodes d'analyses employées pour la caractérisation physico-chimique du lixiviat ;
- **La quatrième partie est** dédiée à la présentation des différentes techniques de caractérisation des adsorbants étudiés ;
- **La dernière partie** est réservée à la description des protocoles et dispositifs expérimentaux pour le traitement du lixiviat.

I- Produits chimiques et adsorbants utilisés

I-1- Réactifs et produits chimiques

Tous les produits chimiques utilisés dans ce travail (Tableau II-1) sont de qualité « réactifs analytiques » et sont utilisés sans purification supplémentaire.

Tableau II-1: Liste des produits chimiques utilisés

Nom	Formule	Pureté (%)	Provenance
Acide ascorbique	$C_6H_8O_6$	99.9	
Acide chlorhydrique	HCl	37	Aldrich
Acide dichloroisocyanurique	$C_3HCl_2N_3O_3$		
Acide éthylènediaminetétraacétique	$C_{10}H_{16}N_2O_8$		
Acide sulfurique	H_2SO_4	96	Aldrich
Ammonium molybdate tetrahydrate	$(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$		
Azoture de sodium	NaN_3	99	
Carbonate de sodium	Na_2CO_3	99	Fisher scientific
Chlorure d'ammonium	NH_4Cl		
Chlorure de baryum	$BaCl_2.2H_2O$	99	SOCHID
Chlorure de calcium	$CaCl_2$		
Chlorure de potassium	KCl		
Chlorure de sodium	NaCl		
Chlorure ferrique	$FeCl_3$	40	
Chromate de potassium	K_2CrO_4		
Citrate de sodium (citrate trisodique)	$C_6H_5Na_3O_7$		
Dichromate de potassium	$K_2Cr_2O_7$		
Dihydrogénophosphate de potassium	KH_2PO_4	100	VWR Chemicals
Hexadecylpyridinium bromide	$C_{21}H_{38}BrN$		
Hydrogénocarbonate de sodium	$NaHCO_3$	99.5	FISHER Scientific
Hydrogénophosphate de potassium	K_2HPO_4		
Hydrogénophosphate de sodium	Na_2HPO_4		
Hydrogénophtalate de potassium (KHP)	$KC_8H_5O_4$		
Hydroxide de Sodium	NaOH	99	Fluka
Hydroxyde de potassium	KOH	99	Fluka
Nitrate d'argent	$AgNO_3$		
Nitrate de potassium	KNO_3		
Nitrite de sodium	$NaNO_2$		
Nitroprussiate de sodium	$Na_2Fe(CN)_5NO$	99	Farco Chemicals
Oxalate de Sodium	$Na_2C_2O_4$		
Permanganate de potassium	$KMnO_4$		
Peroxyde d'Hydrogène	H_2O_2	30	
Persulfate de sodium	$Na_2S_2O_8$		
Phénol cristallisé	C_6H_5OH		Farco Chemicals
Salicylate de Sodium	$C_7H_5NaO_3$		
Sel de Mohr	$(NH_4)_2Fe(SO_4)_2\cdot 6H_2O$		
Sulfanilamide	$H_2NC_6H_4SO_2NH_2$	99.5	Farco Chemicals
Sulfate d'argent	Ag_2SO_4		
Sulfate d'ammonium	$(NH_4)_2SO_4$		
Sulfate de cuivre	$CuSO_4.5H_2O$		
Sulfate ferreux	$FeSO_4\cdot 7H_2O$		
Sulfate de mercure (I)	Hg_2SO_4	98	VWR Chemicals
Sulfate de sodium	Na_2SO_4		
Tartrate d'antimoine et de potassium	$K_2Sb_2(C_8H_4O_{12})\cdot 3H_2O$		
Thiosulfate de sodium	$Na_2S_2O_3.5H_2O$		
Tween 20	$C_{58}H_{114}O_{26}$		VWR Chemicals

I-2- Matériaux adsorbants

I-2-1- Biomasse (Cupressus Sempervirens)

Il s'agit d'une biomasse Marocaine de type Cupressus Sempervirens provenant de la région de Fès (Maroc). Elle se présente sous forme d'une poudre de couleur marron foncé après broyage à l'aide d'un malaxeur (Figure II-1). Les particules ayant une granulométrie inférieure à 100 µm ont été lavées avec l'eau distillée pour éliminer les impuretés puis séchées à l'étuve pendant une nuit.



Figure II-1: Cônes du Cupressus Sempervirens brutes et broyés

I-2-2- Argile naturelle (Bentonite)

C'est une argile Marocaine de type bentonite provenant d'un site géologique situé dans la région du Nador au Nord-Est du Maroc. Avant son utilisation, l'argile utilisée est dispersée dans un volume d'eau distillée sous agitation constante pendant 1 heure. Ensuite, le mélange a été laissé reposer 10 minutes puis une fraction de la suspension à hauteur de 10 cm de la surface a été pipetée. Cette opération a été répétée plusieurs fois. Ensuite, la solution pipetée a été filtrée et le solide obtenu a été séché à l'étuve à 100°C pendant une nuit, puis broyé au mortier d'agate en obtenant une poudre à utiliser directement dans les tests d'adsorption (Figure II-2).

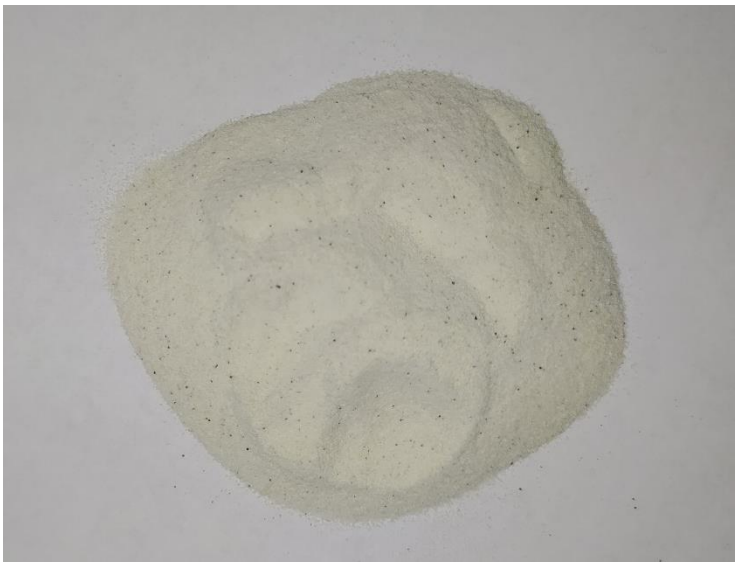


Figure II-2: Bentonite naturelle en poudre

II- Site de la décharge et échantillonnage du lixiviat

Les échantillons de lixiviat faisant l'objet de cette étude ont été prélevés de la décharge contrôlée de la ville de Fès, située au nord-ouest du Maroc (34° 00'16.6'N 4° 55'44.5'W) à 11 km du centre de la ville de Fès (Figure II-3). Cette décharge, d'une superficie d'environ 110 hectares, a été mise en place et gérée par la société privée ECOMED depuis 2004. Elle reçoit environ 365 000 tonnes de déchets ménagers par an provenant d'environ 1.500.000 habitants de la ville de Fès, et elle génère environ 350-450 m^3 de lixiviat par jour stocké dans quatre bassins. La décharge est dotée d'un site d'enfouissement des déchets, d'une centrale bioélectrique pour la conversion de biogaz en énergie électrique et d'un pilote de traitement de lixiviat.

Les échantillons de lixiviat ont été collectés et stockés dans des bidons en plastique opaque de 25 L, puis transportés directement au laboratoire et conservés à l'obscurité à 4°C afin de minimiser le développement de l'activité biologique des microorganismes.

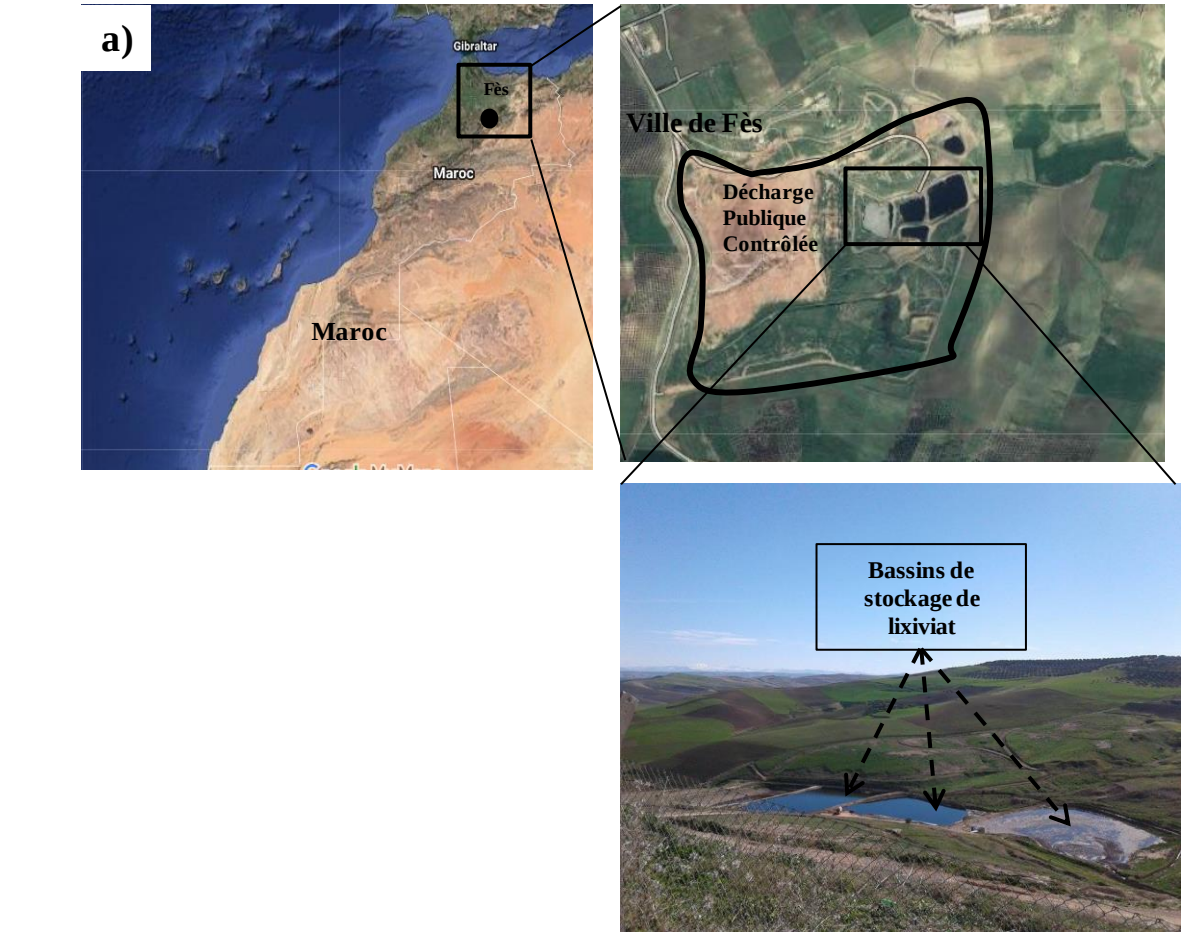






Figure II-3: Photos des bassins de stockage du lixiviat de la décharge publique de Fès (a), source de prélèvement du lixiviat jeune (b) et du lixiviat stabilisé (c)

III- Caractérisation physico-chimique du lixiviat

Le lixiviat est un effluent liquide très spécifique avec une grande variété et complexité de ses composés organiques et inorganiques, ce qui rend sa composition difficile à identifier en raison des interférences pouvant avoir lieu entre les micropolluants avant ou durant l'analyse (Ehrig and Stegmann 2018) (Oloibiri 2013).

Au cours de cette étude, plusieurs paramètres physico-chimiques ont été utilisés pour déterminer la qualité du lixiviat et sa composition, tels que le pH, la turbidité, l'indice de couleur, Absorbance UV_{254}, les matières en suspension totales (MES), la conductivité, la demande chimique en oxygène (DCO), la demande biologique en oxygène (DBO_5), le nitrate, le nitrite, l'azote ammoniacal (NH_3-N), le calcium, le magnésium, le sodium, le potassium, le chlorure, le sulfate, le bicarbonate et les métaux lourds (Youcai and Ziyang 2017) (Milad 2014).

Les différentes analyses présentées ci-dessous ont été mises au point au sein du laboratoire (LPME) selon les standards internationaux et les appareils utilisés ont été bien étalonnés.

III-1- Couleur et odeur

Le lixiviat est souvent caractérisé avec une couleur marron foncée ou noirâtre généralement causée par la présence des composés organiques tels que les substances humiques (Deng 2009), et avec une odeur piquante et puissante (Gautam et al. 2019) (Mahmud et al. 2012). Il y a beaucoup de glucides et de composés azotés organiques dans le lixiviat, ce qui entraîne un manque d'oxygène dissous. Dans cet environnement anaérobie ou anaérobie facultatif, une variété de substances odorantes sont formées, telles que l'ammoniac, le mercaptan, le sulfure d'hydrogène et ainsi de suite. L'odeur du lixiviat est complète dans des conditions anaérobies ou anaérobies facultatives. Le lixiviat produit dans une décharge a une saveur évidente (Youcai 2018a).

L'indice de couleur (IC) est un paramètre utilisé pour caractériser la couleur du lixiviat (Krull and Döpkens 2004) (Tizaoui et al. 2007) (Chen et al. 2020), calculé en utilisant une formule liée à la mesure des valeurs d'absorbance à trois longueurs d'onde 436 nm, 525 nm et 620 nm (Eq. II.1 et II.2). Le CAS est le coefficient d'absorption spectrale à chaque longueur d'onde, et x est l'épaisseur de la cellule utilisée. L'indice de couleur est exprimé en cm^{-1}.

$$IC = \frac{CAS_{436}^2 + CAS_{525}^2 + CAS_{620}^2}{CAS_{436} + CAS_{525} + CAS_{620}} \qquad \text{(Eq. II.1)}$$

$$CAS_i = \frac{Abs_i}{x} \qquad \text{(Eq. II.2)}$$

III-2- Température

La température du lixiviat est mesurée directement après le transport des échantillons au laboratoire au moyen d'un thermomètre à mercure. La valeur lue est exprimée en degré Celsius (°C).

III-3- pH

Le pH est un paramètre déterminant pour la caractérisation du lixiviat et pour les tests de traitements.

Les valeurs du pH ont été déterminées au moyen d'un pH-mètre « Electrocinics LTD – JENCO » (Figure II-4). L'électrode de pH a été immergée dans le bécher d'échantillon à analyser. La lecture du pH a été enregistrée une fois la mesure stabilisée.



Figure II-4 : pH-mètre « Electrocinics LTD - JENCO »

III-4- Conductivité électrique

La conductivité électrique (CE) est une expression numérique de la capacité d'une solution aqueuse à transporter un courant électrique. Cette capacité dépend de la présence d'ions, de leur concentration totale, de leur mobilité, de leur valence et de leur concentration relative et de la température de mesure.

La conductivité dans la solution est affectée par la présence de solides inorganiques dissous tels que les anions chlorures, nitrates, sulfates et phosphate (ions qui portent une charge négative) ou les cations sodium, magnésium, calcium, fer et aluminium (ions qui portent une charge positive) (Patel and Vashi 2015).

Pour mesurer sa valeur, un conductimètre « inoLab - WTW » a été utilisé (Figure II-5), où son électrode est immergée dans un échantillon homogène de lixiviat, puis la valeur lue est notée et exprimée en $mS.cm^{-1}$.



Figure II-5: Conductimètre « inoLab - WTW »

III-5- Turbidité

La turbidité d'une solution est due à la présence de particules colloïdales en suspension (argiles, limons, grains de silice, matières organiques, etc.).

Sa mesure est effectuée par opacimétrie qui se base sur l'absorption de la lumière irradiante par les particules en suspension, en utilisant un turbidimètre « HI 88713 - ISO HANNA » (Figure II-6). L'unité utilisée pour cette mesure est NTU (Nephelometric Turbidity Units).



Figure II-6: Turbidimètre « HI 88713 - ISO HANNA »

III-6- Matières en suspension totales

On appelle « colloïdes » ou « particules colloïdales », les particules en suspension dont la taille s'étend de 0,01 µm à quelques µm. Celles dont la taille est plus importante sont plutôt appelées « matières en suspension ».

La mesure de la quantité des matières en suspension totales dans l'échantillon de lixiviat est réalisée selon le protocole suivant : un volume d'échantillon d'environ 100 mL est centrifugé pendant 20 minutes. Le culot est recueilli, séché à 105 °C et pesé. La mesure est exprimée en $mg.L^{-1}$.

III-7- Spectrophotométrie UV-Visible

La spectrophotométrie UV-visible est l'une des techniques les plus utilisées en chimie analytique, en raison de ses avantages, une utilisation facile et une analyse rapide et précise de la substance (Hammond 2014).

C'est une technique basée sur le fait que le rayonnement électromagnétique interagit avec les atomes et les molécules de manière discrète pour produire des profils caractéristiques d'absorption ou d'émission (Burgess 2017). Le rayonnement électromagnétique est divisé en régions UV (190-400 nm) et visible (400-800 nm). La loi de Beer-Lambert est utilisée en spectroscopie UV. Cette loi obéit au principe selon lequel plus le nombre de molécules capables d'absorber la lumière d'une longueur d'onde donnée est élevé, plus le degré d'absorption de la lumière est important (Burgess 2017).

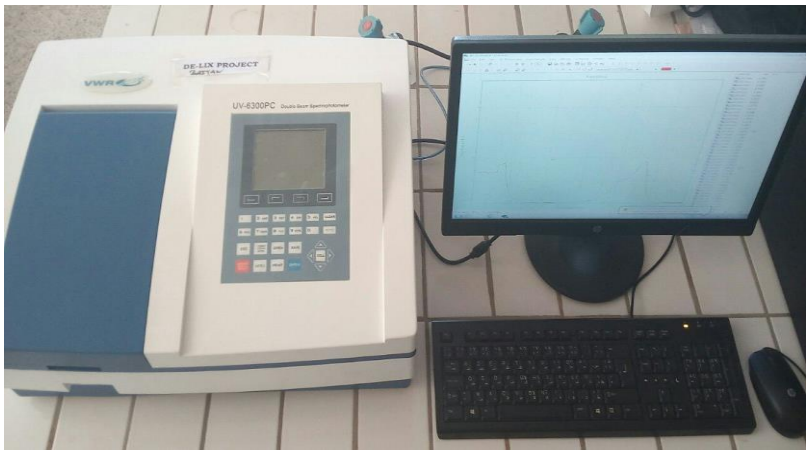


Figure II-7: Spectrophotomètre UV-Visible « UV-6300PC – VWR »

Le spectrophotomètre UV-Visible de marque UV-6300PC – VWR (Figure II-7) a été utilisé pour tous les dosages spectrophotométriques, ainsi que pour le suivi de l'évolution des spectres UV-visible des échantillons de lixiviat au cours des différents traitements.

III-8- Demande Chimique en Oxygène (DCO)

La DCO est définie comme étant la quantité d'oxygène utilisée lors de l'oxydation complète de la matière organique présente dans un échantillon avec un fort oxydant chimique dans des conditions acides.

Certains ions inorganiques réduits peuvent être oxydés également (exemple des chlorures Cl^-) dans les conditions du test DCO et peuvent ainsi conduire à des résultats erronément élevés (Patel and Vashi 2015).

D'autre part, certains composants organiques tels que le benzène, la pyridine, le toluène et d'autres composés (Krenkel and Novotny 1980) ne sont pas oxydés par cette méthode et ne sont pas inclus dans la valeur DCO.

La détermination de la DCO d'un échantillon a été effectuée en utilisant le bichromate de potassium ($K_2Cr_2O_7$) comme oxydant des matières oxydables dans la réaction, le sulfate d'argent ($AgSO_4$) comme catalyseur, et de sulfate de mercure (Hg_2SO_4) comme agent complexant qui permet de réduire les interférences éventuelles des ions chlorures. Cette analyse est réalisée en milieu fortement acide à 148°C pendant 2h dans un réacteur « ISCO RECOD » (Figure II-8) selon la méthode ST-DCO en tubes fermés (Rodier et al. 2009).



Figure II-8: Réacteur de DCO « ISCO RECOD »

Les mesures des valeurs de la DCO sont réalisées après la fin de la réaction par le dosage de de la quantité de chrome III (Cr^{3+}) formé par spectrophotométrie à une longueur d'onde de 600 nm. La conversion de l'absorbance en concentration de DCO a été réalisée au moyen de la courbe d'étalonnage attribuée à la gamme de concentrations de DCO 0-1000 $mgO_2.L^{-1}$ et qui est obtenue par différentes dilutions de la solution du phtalate d'acide de potassium (KHP).

III-9- Demande biologique en oxygène (DBO)

La DBO est la quantité d'oxygène requise par les bactéries tout en stabilisant la matière organique biodégradable dans des conditions aérobies La DBO est utilisée pour déterminer la fraction biodégradable de la charge organique contenue dans un effluent (Patel and Vashi 2015).

La mesure de la DBO est affectée principalement par la température, le pH, les nutriments, la population microbiologique et la toxicité (Krenkel and Novotny 1980).

Pour mesurer les valeurs de la DBO_5, un volume de l'échantillon, fixé selon la gamme attribuée, est mis dans le flacon opaque d'un volume d'environ 300 ml, et placé dans un incubateur « OxyTop IS 6 – WTW » étanche à 20 °C (Figure II-9). La valeur obtenue après cinq jours d'incubation est exprimée en $mgO_2.L^{-1}$.



Figure II-9: Incubateur pour la mesure de la DBO_5 « OxyTop IS 6 - WTW »

III-1- Nitrates ($N\text{-}NO_3^-$)

Les nitrates (ou azote nitrique $N\text{-}NO_3^-$) représentent la forme azotée la plus souvent présente dans les eaux naturelles. Ils proviennent de la décomposition de la matière organique par oxydation bactérienne des nitrites.

L'organisation mondiale de la santé (OMS) a fixé le niveau critique de NO_3^- à 50 mg de L^{-1} dans l'eau potable (WHO 2017).

En présence de salicylate de sodium, les nitrates réagissent en donnant du paranitrosalicylate de sodium, avec appariation d'une coloration jaune. La concentration des nitrates contenue dans un échantillon de lixiviat est déterminée par une mesure spectrophotométrique à une longueur d'onde de 415 nm, et dont la concentration en $mg.L^{-1}$ est calculée à partir de la courbe d'étalonnage établie à partir d'une solution mère de KNO_3.

III-2- Nitrites ($N\text{-}NO_2^-$)

Les ions nitrites sont des intermédiaires importants du cycle de l'azote et se produisent lors de la dégradation des substances azotées par des bactéries dans différents milieux (sols, eaux de surface) (Singh et al. 2019).

L'acide sulfanilique en milieu chlorhydrique, en présence d'ion ammonium et de phénol (= réactif de ZAMBELLI), forme avec les ions nitrites un complexe coloré jaune. La concentration des nitrites ($mg.L^{-1}$) dans un échantillon de lixiviat est déterminée la méthode spectrophotométrique à une longueur d'onde de 435 nm après un étalonnage préalable établi par une solution mère de nitrites de sodium $NaNO_2$.

III-3- Azote Ammoniacal

Le terme ammoniac comprend les espèces non ionisées (NH_3) et ionisées (NH_4^+). Les niveaux naturels dans les eaux souterraines et les eaux de surface sont généralement inférieurs à 0.2 $mg.L^{-1}$.

L'OMS a fixé la concentration seuil d'odeur d'ammoniac à pH alcalin à environ 1,5 $mg.L^{-1}$, et un seuil gustatif de 35 $mg.L^{-1}$ a été proposé pour l'ammonium (WHO 2017).

L'azote ammoniacal hautement concentré est une caractéristique typique du lixiviat à maturité moyenne.

En milieu alcalin et en présence de nitroprussiate qui agit comme un catalyseur, les ions ammonium traités par une solution de chlore pour les transformer en monochloramine (NH_2Cl) et de phénol donnent du bleu d'indophénol susceptible d'un dosage spectrométrique. Puis, les lectures sont effectuées à 630 nm et les concentrations sont obtenues en $mg.L^{-1}$ en se reportant à une courbe d'étalonnage établie à partir d'une solution mère de NH_4Cl selon la gamme souhaitée.

III-4- Sulfates

Les sulfates sont analysés par la méthode néphélométrique, où ces ions sont précipités à l'état de sulfate de baryum en présence d'une solution de $BaCl_2$ en milieu acide (HCl). Ce précipité est stabilisé par une solution de Tween 20. Une courbe d'étalonnage est construite à partir d'une solution mère de sulfate de sodium. Les lectures d'absorbances sont réalisées par spectrophotomètre à 650 nm. La concentration est exprimée en $mg.L^{-1}$.

III-5- Chlorures

L'ion chlorure, est l'un des principaux anions inorganiques dans l'eau et les eaux usées.

La concentration des chlorures est mesurée par un dosage volumétrique, en utilisant la méthode de Mohr qui consiste à doser ces ions en milieu neutre par une solution de nitrate d'argent en présence de chromate de potassium. La fin de la réaction est indiquée par l'apparition de la teinte rouge caractéristique du chromate d'argent. La teneur en chlorures est exprimée en $mg.L^{-1}$.

III-6- Phosphores

Dans ce travail, les orthophosphates ont été quantifiés en utilisant le molybdate d'ammonium donnant en milieu acide un complexe phosphomolybdique de couleur bleue susceptible d'un dosage par spectrophotométrie à la longueur d'onde 700 nm.

Finalement, la concentration des orthophosphates est calculée à partir d'une courbe d'étalonnage établie d'une solution mère de dihydrogénophosphate de potassium et exprimée en $mg.L^{-1}$.

III-7- Métaux lourds

Les métaux lourds, qui sont significativement toxiques pour l'environnement et la santé humaine, comprennent principalement le cadmium (Cd), le chrome (Cr), le nickel (Ni), le mercure (Hg), le plomb (Pb), le manganèse (Mn), le cuivre (Cu), le zinc (Zn), le fer (Fe), l'arsenic (As), et l'argent (Ag) (Tchounwou et al. 2012). Ces éléments sont généralement quantifiés par la spectrométrie d'émission atomique à plasma à couplage inductif (ICP-AES).

Les échantillons ont subi une minéralisation avant d'effectuer les analyses des métaux lourds, une minéralisation des échantillons au moyen de l'eau régale à une température de 95°C pendant 2 heures est nécessaire afin d'extraire les minéraux solubles contenus dans les échantillons. La préparation est ensuite introduite par vaporisation au plasma d'argon puis placée à très hautes températures. Ces excitations thermiques entraînent des phénomènes d'ionisation et de séparation

des éléments, permettant ainsi de caractériser et de détecter chaque élément selon les analyseurs utilisés.

Les concentrations de ces éléments dans les échantillons du lixiviat ont été déterminées en utilisant le spectromètre « HORIBA Jobin Yvon - OVOU 1048 - ACTIVA » (Figure II-10).



Figure II-10: Spectromètre ICP-AES « HORIBA Jobin Yvon – OVOU 1048 - ACTIVA »

IV- Techniques de caractérisation des matériaux

Les deux adsorbants utilisés dans cette étude ont été caractérisés avant et après le processus d'adsorption pour refléter leurs propriétés distinctives et les mécanismes d'adsorption des matières organiques sur leur surface.

Les deux adsorbants étudiés dans ce travail (Bentonite et CCS) ont été caractérisés en utilisant différentes techniques de caractérisation physico-chimique telles que : la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF), la microscopie électronique à balayage (MEB), la mesure de la surface spécifique par la méthode Brunauer, Emmett et Teller (BET), analyses chimiques de surface (pH au point de charge nulle et fonctions de surface).

IV-1- Méthode de Boehm (Dosage des fonctions de surface)

Le titrage Boehm est une méthode de titrage acido-basique typique spécifiquement développée pour déterminer la quantité des groupements fonctionnels présents à la surface des matériaux en mesurant la quantité de l'hydroxyde de sodium (NaOH), l'hydrogénocarbonate de sodium ($NaHCO_3$), carbonate de sodium (Na_2CO_3) et l'acide chlorhydrique (HCl) consommée par les particules de l'adsorbant (Boehm 2002). La quantification de ces groupes est réalisée en suivant le protocole suivant : des échantillons de 0,1 g de chaque solide ont été placés dans 3 flacons de 50 ml de solution des réactifs basiques précédents 0,01 M (NaOH, Na_2CO_3, $NaHCO_3$ sous agitation à 300 $tr.min^{-1}$ pendant 24 h à température ambiante. Ensuite, les suspensions ont été filtrées sur un filtre à membrane de 0,45 pm. Pour déterminer la teneur en groupes oxygénés, des titrages en retour du filtrat (10 ml) ont été réalisés avec une solution de HCl (0,01 M). Les teneurs des groupes basiques ont été également déterminées par titrage en retour du filtrat avec une solution de NaOH 0,01 M.

Notons que NaOH neutralise les groupements acides (carboxyliques, lactoniques et phénoliques), Na_2CO_3 neutralise les groupements carboxyliques et lactoniques et $NaHCO_3$ neutralise uniquement les groupements carboxyliques. Le dosage des fonctions basiques s'effectue par neutralisation avec une solution de HCl (Oliveira 2011). La solution a été dosée en retour par NaOH (0.01 M) pour la solution à base de réactif acide HCl.

IV-2- pH du point de charge zéro (pH_{PZC})

La rétention des polluants par les matériaux dépend de la charge de leurs surfaces. Le pH où la charge totale nette des solides est neutre correspond à la valeur de pH pour laquelle la charge nette de la surface est égale à zéro (PZC), qui est l'un des paramètres les plus importants utilisés pour décrire la surface d'un adsorbant à charge variable (Appel et al. 2003) (Oussalah et al. 2019).

L'une des méthodes les plus utilisées pour déterminer la valeur de pH_{PZC} est celle inspirée des travaux de Boehm. Dans une série des béchers, 20 mL de solutions de NaCl (0,01 M) ont été préalablement barboté à l'azote pendant 5 min pour éliminer le CO_2 dissous.

Le pH de ces solutions a ensuite été ajusté à des valeurs de pH initiales (pH_i) comprises entre 1 et 14 avec NaOH (0,1 M) ou HCl (0,1 M) puis, 20 mg du matériau (bentonite ou CCS) a été ajouté à chaque solution et agité pendant 24 h à température ambiante, puis le pH final (pH_f) des solutions est mesuré. La valeur de pH_{PZC} est déterminé à $pH_f = pH_i$, c'est-à-dire au point d'intersection de la

courbe (pH_f - pH_i =f (pH_i)) avec l'axe des abscisses qui passe par pH_f - pH_i =0 (Cristiano et al. 2011) (Ouallal et al. 2019).

IV-1- Microscopie électronique à balayage MEB-EDX

La technique de la microscopie électronique à balayage MEB-EDX permet l'observation de la morphologie superficielle des matériaux ainsi que l'analyse de sa composition chimique (Yurdakal et al. 2019).

En effet, la MEB entre dans la catégorie d'une méthode d'imagerie de surface dans laquelle la surface de l'échantillon est balayée par un faisceau d'électrons qui provoque l'émission d'électrons secondaires rétodiffusés (Rayons X). Ces interactions électron/matière constituent des signaux qui sont détectés et envoyés sur un écran cathodique sous forme d'un signal modulé en intensité pour former une image de l'échantillon (Kumar et al. 2019).

Deux microscopes électroniques à balayage ont été utilisés pour la caractérisation des matériaux étudiés sont de modèle « Quanta 200 FEI » équipé de sonde EDAX pour la microanalyse de surfaces, d'un grossissement optique de 20 à 500000 de fois, et d'une tension d'accélération de 0.5 à 30KV au sein de la cité d'innovation de Fès (CIF) (Figure II-11) et de type « Quattro ESEM » au Centre National pour la recherche scientifique et technique à Rabat (CNRST) (Figure II-12).



Figure II-11: Appareil de MEB « Quanta 200 FEI », CIF

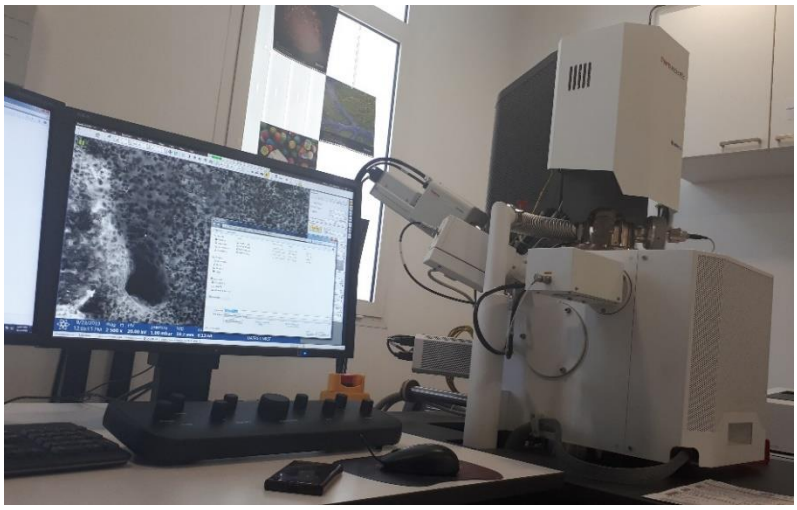


Figure II-12: MEB-EDX « Quattro ESEM », CNRST

IV-2- Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une technique de caractérisation dédiée à l'étude structurelle des solides. La méthode DRX est basée sur la capacité des cristaux à diffracter les rayons X permettant une étude précise de la forme, la taille et la structure des phases cristallines. Les diagrammes de diffraction enregistrés contiennent des informations sur plusieurs caractéristiques micro et macrostructurales d'un échantillon ; où la position du pic, les paramètres du réseau, le groupe d'espace, la composition chimique, les macro-contraintes ou l'analyse de phase qualitative peuvent être étudiés. Des informations complémentaires sur la structure cristalline (positions atomiques, facteur de température ou occupation) ainsi que des analyses de texture et de phase quantitative peuvent être obtenues sur la base de l'intensité du pic (Epp 2016).

Le principe repose sur la diffraction des rayons X par les plans atomiques périodiques du solide étudié et la détection résolue en angle ou en énergie du signal diffracté. L'interprétation géométrique du phénomène DRX (interférences constructives) a été donnée par la loi W.L. Bragg (Bragg 1913). Elle est exprimée par la relation suivante :

$$2d_{hkl} \sin\Theta = n\,\lambda \qquad \text{(Eq. II.3)}$$

Avec :

λ : Longueur d'onde du faisceau incident liée à la nature de l'anticathode ((λ = 1,54056 Å)

θ : Angle de diffraction (Å)

d_{hkl} : Distance entre les plans réticulaires d'une même famille désignée par les indices de Miller (hkl) (Å)

n : nombre entier correspondant à l'ordre de la diffraction

Les solides (bentonite et CCS) qui font l'objet de ce travail ont été broyés et tamisés. Les poudres obtenues ont été compactées sur une lame de verre à afin d'obtenir une surface bien plane.

Le diffractomètre de rayons X utilisé pour caractériser les matériaux étudiés est de marque « X'Pert PRO - PANalytical » sur poudre équipé d'un détecteur à scintillation X'Celerator Ultrarapide (Figure II-13). Le domaine angulaire balayé est situé dans l'intervalle 2Ɵ de 5 - 100° (angle d'incidence). La radiation monochromatique $K\alpha_1$ de cuivre de longueur d'onde de (λ=1.54060 A°), est produite d'un générateur d'une puissance de 3kW, sous une tension de 40 KV et une intensité de 30 mA.



Figure II-13: Diffractomètre des rayons X « X'Pert PRO - PANalytical »

IV-3- Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie IRTF est une spectroscopie optique puissante basée sur des mesures de vibration d'une molécule excitée par un rayonnement IR à une gamme de longueurs d'onde spécifique, qui identifie les caractéristiques de vibration des groupes fonctionnels chimiques dans un échantillon (Ray and Salehiyan 2020) (Ricci et al. 2015). Elle est par conséquent considérée comme l'une des meilleures méthodes pour identifier qualitativement la structure moléculaire, comme le groupe fonctionnel et la liaison, en fonction des fréquences caractéristiques (Mallakpour and Azimi 2020). Elle est utilisée aussi bien pour l'analyse quantitative que qualitative pour les liquides, les solides et les gaz (Chang and Tanaka 2002).



Figure II-14: Spectrophotomètre Infrarouge à Transformé de Fourier (IRTF) « VERTEX 70 »

Dans la présente étude, tous les matériaux utilisés ont été analysés par le spectrophotomètre IRTF de type « VERTEX 70 » dans un intervalle de nombre d'onde de 4000-400 cm^{-1} (Figure II-14).

IV-4- Analyse par adsorption-désorption de N_2 (surface spécifique, volume et taille des pores)

Cette méthode est basée sur l'adsorption physique des molécules d'un gaz inerte (typiquement l'azote) à basse température (T=77 K), à la surface d'un solide. Les quantités d'azote adsorbées en relation avec ses pressions relatives sont interprétées selon la méthode BET (Brunauer, Emmett et Teller) (Brunauer et al. 1938), qui évalue les isothermes d'adsorption en multicouche du gaz sur un solide permettant la mesure de la surface spécifique du solide ou interprétées selon le modèle de Barrett, Joyner, et Halenda (BJH) pour déterminer le volume poreux et le diamètre des pores (Yurdakal et al. 2019).

Notons qu'avant chaque mesure les matériaux subissent une étape du dégazage sous vide à une température de 120°C afin d'évacuer l'eau et éliminer les impuretés de la surface de l'échantillon, pour que la totalité de la surface du solide soit accessible par les molécules d'azote (Sing et al. 2008).

Le calcul de la surface spécifique par le modèle de BET est effectué en considérant que les molécules s'adsorbent en formant des multicouche obéissant chacune à l'équation de Langmuir. En écrivant l'équilibre d'adsorption/désorption sur chacune des couches, on obtient la relation :

$$\frac{P}{q(P_0-P)} = \frac{1}{C.q_m} + \frac{(C-1)}{C.q_m}.\frac{P}{P_0} \qquad \text{(Eq. II.4)}$$

q : quantité adsorbée du gaz ($g.g^{-1}$)

P : pression P du gaz (Pa)

P_0 : pression de vapeur saturante (Pa)

q_m : quantité maximale adsorbée dans la phase gaz ($g.g^{-1}$)

C : constante caractéristique de la forme de l'isotherme d'adsorption.

En se basant sur cette relation et en traçant $\frac{P}{q(P_0-P)}$ en fonction de $\frac{P}{P_0}$, on obtient une droite dont la pente et l'ordonnée à l'origine permettent de déterminer la quantité maximale physisorbée q_m, Ensuite, il est facile de déduire la surface spécifique qui est reliée à la capacité q_m de la monocouche par la relation ci-dessous :

$$S= q_m . N_A . A \qquad \text{(Eq. II.5)}$$

Avec A est l'aire occupée par une molécule de gaz (16,2 $Å^2$ pour l'azote) et N_A le nombre d'Avogadro.

La mesure du volume poreux total repose sur la mesure du volume d'azote adsorbé jusqu'à p/p_0 = 0,98.

Les paramètres texturaux des matériaux analysés ont été déterminés par le logiciel d'acquisition et traitement de données de l'instrument « ASAP 2020 - Micromeritics » au sein du Laboratoire Eau Energie Environnement (L3E) - Ecole Nationale d'Ingénieurs de Sfax - Université de Sfax, Tunisie (Figure II-15).

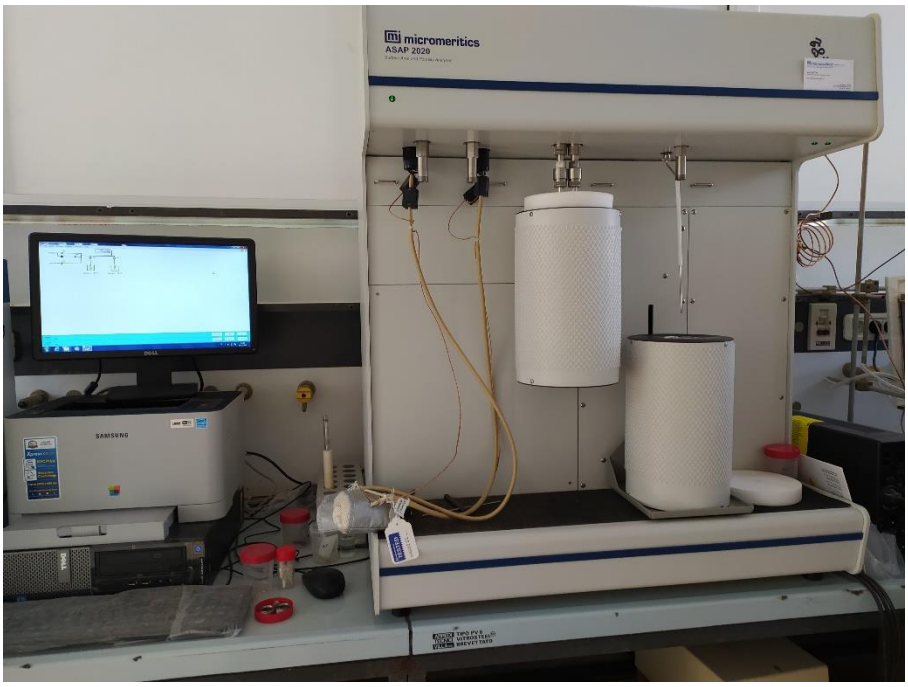


Figure II-15: Analyseur de surface spécifique « ASAP 2020 - Micromeritics »

V- Protocoles et dispositifs pour le traitement du lixiviat

V-1- Coagulation-floculation

Afin d'optimiser le procédé de coagulation-floculation (CoaFlo), les tests de CoaFlo ont été réalisés selon le mode fermé "jar test" au moyen d'un floculateur portatif « Jar test de marque Velp Scientifica ; FP4 » (Figure II-16). Un volume de 300 mL d'échantillon de lixiviat a été versé dans un bécher de 1 L, et des doses croissantes de coagulant ont été ajoutées. La première étape d'agitation se fait à 200 $tr.min^{-1}$ pendant 10 minutes, et la deuxième étape se fait à 45 $tr.min^{-1}$ pendant 30 minutes. Finalement, le mélange subit une décantation dans des éprouvettes pour séparer les boues et le surnagent. Ce dernier est récupéré pour subir les analyses de différents paramètres physico-chimiques tels que : la turbidité la couleur, la teneur en métaux lourds et la demande chimique en oxygène (DCO). La dose optimale du coagulant et l'efficacité de traitement ont été déterminés sur la base des valeurs de la turbidité, du volume des boues produites, de l'aspect visuel et la DCO du surnageant.

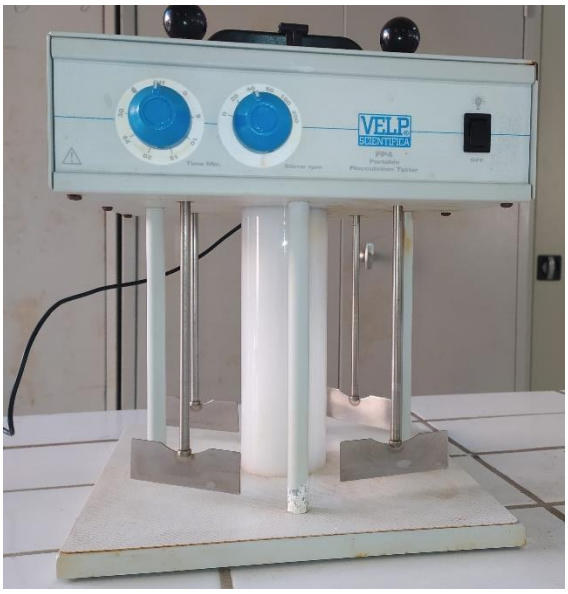


Figure II-16: Floculateur portatif « Velp Scientifica ; FP4 » utilisé pour le jar test

V-2- Traitement aérobie et anaérobie

Deux réacteurs en verre d'une capacité de 2 L remplis du lixiviat ont été utilisés pour la réalisation des expériences de traitement aérobie et anaérobie (Figure II-17).

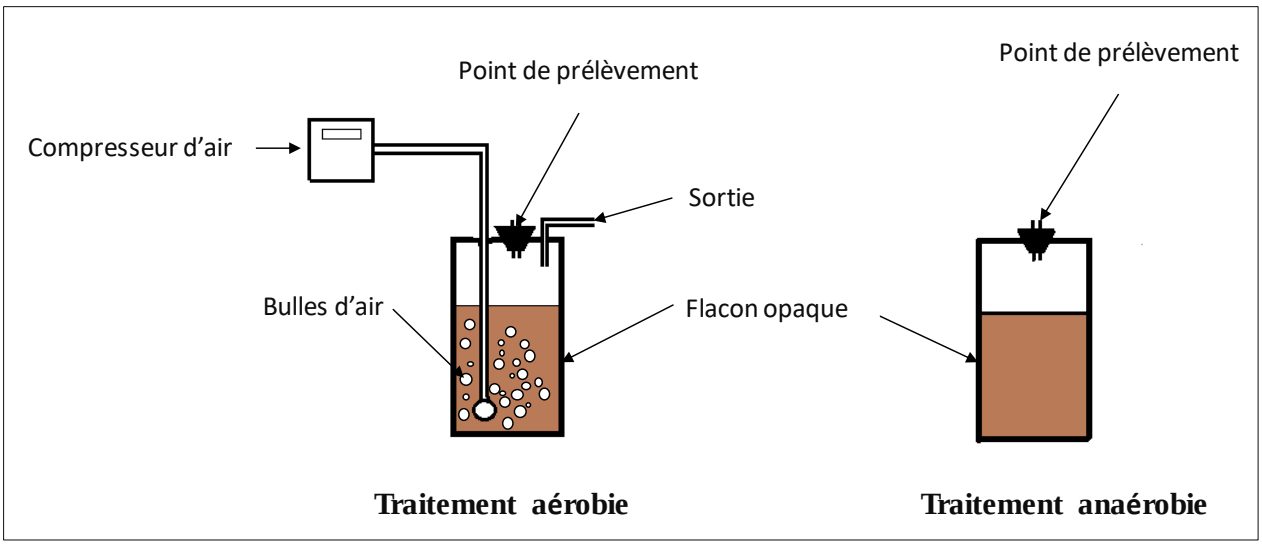


Figure II-17: Schéma du dispositif de traitement aérobie et anaérobie

L'un a subi un traitement aérobie par aération en continu pendant deux mois (lixiviat aéré) au moyen d'un compresseur d'air d'aquarium d'un débit d'environ 0,175 $L.min^{-1}$. Tandis que l'autre réacteur est resté fermé (lixiviat non-aéré). Les deux réacteurs ont été maintenus à 25±2°C et des

prélèvements ont été effectués au début de l'expérience, puis tous les trois jours afin de suivre l'évolution des caractéristiques physico-chimiques du lixiviat.

V-3- Fenton et photo-Fenton

Tous les tests ont été effectués à température ambiante en mode batch selon les étapes suivantes : initialement, un volume de 100 mL du lixiviat à traiter a été introduit dans un réacteur en pyrex, et agité par un agitateur magnétique. Le pH initial de la solution a été ajusté à la valeur désirée avec quelques gouttes de H_2SO_4 ou NaOH (1 M), et la masse nécessaire de sulfate ferreux ($FeSO_4.7H_2O$) a été ajoutée et dissoute dans la solution. Par la suite, une quantité calculée de la solution oxydante (H_2O_2) est ajoutée pour démarrer la réaction d'oxydation (Processus de Fenton). Ce moment était considéré comme le point de départ (t_0) de la réaction à l'obscurité (sans rayonnement). Ensuite, des prélèvements par une micropipette des échantillons (5 mL environ) ont été effectués à des intervalles de temps bien déterminés (toutes les 5 min pendant les 15 premières min de la réaction d'oxydation et toutes les 15 min pendant les 120 min suivantes).

Les échantillons ont été centrifugés pendant 10 min à 2000 $tr.min^{-1}$ et les surnageants ont fait l'objet des analyses de la DCO et des spectres UV-Visible. Ce protocole a été suivi pour étudier l'effet du temps de contact, du pH et des doses de H_2O_2 et de Fe^{2+}.

Lors de l'application du procédé photo-Fenton dans un photoréacteur (Figure II-18), la procédure adoptée est tout à fait similaire à celle du procédé Fenton. Le photoréacteur, d'une capacité d'environ de 400 mL, est en pyrex placé sur un agitateur magnétique afin de maintenir le mélange homogène.

Le dispositif est équipé de trois lampes UV-A (20 W, 365 nm), situées verticalement à une distance d'environ 10 cm de l'échantillon lixiviat qui est. L'ensemble a été mis dans un cylindre en aluminium afin de refléter toute la lumière UV dispersée dans le réacteur. Le système a été refroidi en continu avec un ventilateur maintenu à une distance très proche du réacteur. Du peroxyde d'hydrogène a été ajouté lorsque la lampe a été allumée, et ce moment a été considéré comme le temps zéro du processus de dégradation. L'effet des doses de H_2O_2 et de Fe^{2+} a également été évalué dans la réaction de Photo-Fenton.

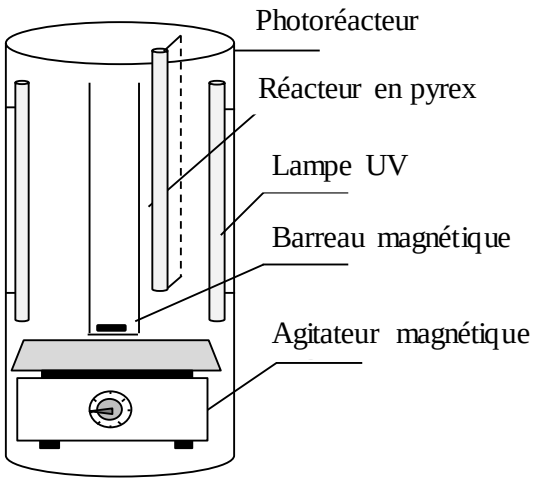


Figure II-18: Schéma représentatif du photoréacteur

V-4- Oxydation chimique par persulfate activé au Fe(II)

Le traitement du lixiviat par le procédé d'oxydation chimique par le persulfate ($S_2O_8^{2-}$) activé au Fe(II) a été réalisé selon la procédure suivante : le persulfate de potassium ($K_2S_2O_8$) a été utilisé comme source de $S_2O_8^{2-}$, tandis que les ions Fe^{2+} ont été fournis par le sulfate ferreux ($FeSO_4.7H_2O$) et le pH du lixiviat a été ajusté en utilisant les solutions de H_2SO_4 ou NaOH 2M. Les tests de traitement ont été réalisés à température ambiante en mode batch sous agitation magnétique. Afin de fixer le pH initial du lixiviat et de déterminer la gamme des doses de $S_2O_8^{2-}$ et Fe^{2+}, des expériences préliminaires ont été réalisées dans un photoréacteur cylindrique en pyrex (Figure II-18). Par la suite, la cinétique d'oxydation chimique a été étudiée à des valeurs fixes de pH et de concentrations de $S_2O_8^{2-}$ et de Fe^{2+}. Un volume de 5 mL de l'échantillon a été prélevé à des intervalles de temps réguliers du traitement et centrifugé pendant 10 min à 5000 $tr.min^{-1}$ pour les mesures de la DCO et les spectres UV-visible ont été enregistrées pour chaque échantillon. Par la suite, l'effet de la dose de $S_2O_8^{2-}$ a été étudié à des valeurs optimales du pH et du temps de contact. Enfin, la dose de Fe^{2+} a été optimisée dans les conditions optimales de pH, de temps de contact et de concentration en $S_2O_8^{2-}$. Les valeurs optimales des paramètres étudiés ont été obtenues sur la base des meilleures performances en termes d'élimination de la DCO et des spectres UV-Visible.

De même, pour étudier l'effet des irradiations UV-A, la même procédure a été suivie sous la lumière de trois lampes UV-A de (20 W, 365 nm) dans le même photoréacteur.

V-5- Adsorption

Les tests d'adsorption ont été réalisés en système fermé pour évaluer l'efficacité de l'adsorbant et optimiser les principaux paramètres : masse d'adsorbant, pH de la solution, temps de contact et température.

L'effet de masse de l'adsorbant a été d'abord étudié, en introduisant 20 mL de l'échantillon de lixiviat prétraité dans des flacons et en y ajoutant différentes masses d'adsorbant en fixant les autres paramètres. Les flacons fermés ont été placés dans bain thermostaté sur un agitateur magnétique multipostes. L'ensemble est mis sous agitation avec une vitesse de 100 tr. min^{-1}, à une température contrôlée et dans l'obscurité. Puis, le pH initial du lixiviat a été optimisé, en l'ajustant aux différentes valeurs variant de 2 à 12 avec une solution (1M) de H_2SO_4 ou NaOH.

Les expériences de cinétique d'adsorption ont été menées en utilisant les valeurs optimales de la masse du matériau et du pH précédemment déterminées pour 500 mL de l'échantillon de lixiviat prétraité. Des échantillons ont été prélevés à différents intervalles de temps. Finalement, l'effet de la température sur l'adsorption a également été étudié sous les conditions optimales de masse de d'adsorbant, de pH de lixiviat et du temps de contact.

À la fin de l'adsorption, les échantillons ont été centrifugés à une vitesse de 4000 $tr.min^{-1}$ pendant 10 min et les solutions surnageant ont été analysées pour mesurer la teneur résiduelle en DCO, l'absorbance UV_{254} et enregistrer les spectres UV-visible. Tous les paramètres optimaux ont été fixés en fonction des valeurs maximales d'abattement de la DCO et d'indice de couleur. La quantité adsorbée de DCO à l'équilibre par unité de masse de l'adsorbant (q_e, $mg.g^{-1}$), la quantité adsorbée de DCO à l'instant t (q_t, $mg.g^{-1}$) et l'efficacité d'élimination (élimination de DCO,%) ont été déterminés, respectivement, par Eq. II.6 et II.7:

$$q_{t,e} = \frac{(DCO_i - DCO_{t,e}).V}{m} \qquad \text{(Eq. II.6)}$$

$$\text{Abattement de DCO (\%)} = \frac{DCO_i - DCO_f}{DCO_i} \times 100 \qquad \text{(Eq. II.7)}$$

Où DCO_i ($mg.L^{-1}$) et $DCO_{t,e}$ ($mg.L^{-1}$) sont la concentration de DCO au moment initial et au temps t ou à l'équilibre, respectivement, V est le volume de lixiviat traité (L) et m est le poids de l'adsorbant (g).

VI- Méthodologie de surface de réponse

La méthodologie de surface de réponse (MSR) est une combinaison de techniques mathématiques et statistiques utilisé pour concevoir des expériences, construire des modèles mathématiques pour l'évaluation de la signification statistique de chaque variable et de leurs interactions et pour identifier les conditions optimales pour les réponses souhaitées (Bahari et al. 2018). En outre, l'avantage de ces méthodes d'optimisation repose sur la réduction du nombre d'essais expérimentaux (Arai and Shimizu 2001).

Le plan de Box-Behnken (BB) est l'un des plans de MSR largement utilisé pour l'optimisation des procédés de traitement des eaux usées et des lixiviats (GilPavas et al. 2017) (Bahari et al. 2018) (Biglarijoo et al. 2016) (Smaoui et al. 2016) (Zhang et al. 2011).

En effet ce plan peut être utilisé pour la modélisation de processus à trois niveaux ou plus (Ferreira et al. 2017). Ce plan est basé sur une conception de bloc incomplète mais équilibrée. Les trois facteurs, tous étudiés à trois niveaux (-1, 0, +1) avec des intervalles également espacés entre les plans de variables se composent de trois blocs : dans chacun d'eux, deux variables sont combinées suivant un plan factoriel à 2^2 et la troisième variable est maintenue au niveau zéro. De plus, plusieurs points centraux sont ajoutés. Le nombre d'expériences nécessaires pour obtenir le modèle est défini comme $N = 2k (k - 1) + Cp$, où k est le nombre de facteurs et Cp le nombre de points centraux (Ferreira et al. 2007). BB est plus efficace et économique que les plans correspondants à 3^k, en particulier pour un grand nombre de variables.

La figure II-19 montre le plan BB pour l'optimisation de trois variables (Bezerra et al. 2008) (Müller et al. 2020).

Dans notre étude, le Box-Behnken a été réalisé pour optimiser les processus de Fenton en termes d'efficacité de dégradation de la matière organique exprimée par deux réponses : l'abattement de la DCO et de la couleur.

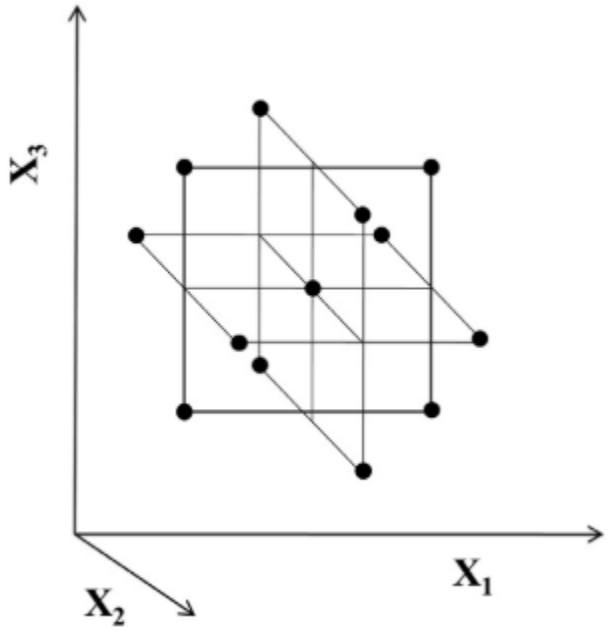


Figure II-19: Plan de Box-Behnken pour l'optimisation de trois variables (Bezerra et al. 2008)

Conclusion

Ce chapitre a porté dans sa première partie sur la liste des produits chimiques et les adsorbants utilisés pour la réalisation de ce travail. Ensuite, nous avons décrit le site de provenance du lixiviat et la méthodologie de son échantillonnage. Dans un deuxième temps, nous avons abordé la caractérisation physico-chimique du lixiviat et les techniques de caractérisation des matériaux adsorbants. Enfin, nous avons clôturé ce chapitre par décrire les conditions opératoires et les différents dispositifs expérimentaux employés pour le traitement du lixiviat de même pour les paramètres étudiés ainsi que les réactifs utilisés pour mener à bien les expériences liées à l'application des procédés hybrides par combinaison séquentielle.

Références bibliographiques

Appel C, Ma LQ, Rhue RD, Kennelley E (2003) Point of zero charge determination in soils and minerals via traditional methods and detection of electroacoustic mobility. Geoderma 113:77–93 . https://doi.org/10.1016/S0016-7061(02)00316-6

Arai M, Shimizu T (2001) Optimization of the Design of Ship Structures Using Response Surface Methodology. In: Practical Design of Ships and Other Floating Structures. pp 331–339

Bahari NA, Isahak WNRW, Masdar MS, Ba-Abbad MM (2018) Optimization of the controllable crystal size of iron/zeolite nanocomposites using a Box–Behnken design and their catalytic activity. Appl Nanosci 9:209–224 . https://doi.org/10.1007/s13204-018-0920-8

Bezerra MA, Santelli RE, Oliveira EP, Villar LS, Escaleira LA (2008) Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry. Talanta 76:965–977 . https://doi.org/10.1016/j.talanta.2008.05.019

Biglarijoo N, Mirbagheri SA, Ehteshami M, Ghaznavi SM (2016) Optimization of Fenton process using response surface methodology and analytic hierarchy process for landfill leachate treatment. Process Saf Environ Prot 104:150–160 . https://doi.org/10.14233/ajchem.2014.17047

Boehm HP (2002) Surface oxides on carbon and their analysis: A critical assessment. Carbon N Y 40:145–149 . https://doi.org/10.1016/S0008-6223(01)00165-8

Bragg WL (1913) The Diffraction of Short Electromagnetic Waves by a Crystal. Proc Camb Philol Soc 17:43–57

Brunauer S, Emmett PH, Teller E (1938) Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. J Am Chem Soc 60:309–319 . https://doi.org/10.1021/ja01269a023

Burgess C (2017) The basis for good spectrophotometric UV&visible measurements. Elsevier B.V.

Chang MC, Tanaka J (2002) FT-IR study for hydroxyapatite/collagen nanocomposite cross-linked by glutaraldehyde. Biomaterials 23:4811–4818 . https://doi.org/10.1016/S0142-9612(02)00232-6

Chen W, Zhuo X, He C, Shi Q, Li Q (2020) Molecular investigation into the transformation of dissolved organic matter in mature landfill leachate during treatment in a combined membrane bioreactor-reverse osmosis process. J Hazard Mater 397:122759 . https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122759

Cristiano E, Hu YJ, Siegfried M, Kaplan D, Nitsche H (2011) A comparison of point of zero charge measurement methodology. Clays Clay Miner 59:107–115 . https://doi.org/10.1346/CCMN.2011.0590201

Deng Y (2009) Advanced oxidation processes (AOPs) for reduction of organic pollutants in landfill leachate: A review. Int J Environ Waste Manag 4:366–384 . https://doi.org/10.1504/IJEWM.2009.027402

Ehrig H-J, Stegmann R (2018) Chapter 10.2 - Leachate quality. In: Cossu R, Stegmann R (eds) Solid Waste Landfilling (Concepts, Processes, Technologies). pp 511–539

Epp J (2016) 4- X-Ray Diffraction (XRD) Techniques for Materials Characterization. In: Hübschen G, Altpeter I, Tschuncky R, Herrmann H-G (eds) Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods. Elsevier BV, 4, pp 81–124

Ferreira SLC, Bruns RE, Ferreira HS, Matos GD, David JM, Brandão GC, da Silva EGP, Portugal LA, dos Reis PS, Souza AS, dos Santos WNL (2007) Box-Behnken design: An alternative for the optimization of analytical methods. Anal Chim Acta 597:179–186 . https://doi.org/10.1016/j.aca.2007.07.011

Ferreira SLC, Silva Junior MM, Felix CSA, da Silva DLF, Santos AS, Santos Neto JH, de Souza CT, Cruz Junior RA, Souza AS (2017) Multivariate optimization techniques in food analysis – A review. Food Chem 273:3–8 . https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.11.114

Gautam P, Kumar S, Lokhandwala S (2019) Advanced oxidation processes for treatment of leachate from hazardous waste landfill : A critical review. J Clean Prod 237:117639 . https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.117639

GilPavas E, Dobrosz-Gomez I, Gomez-García MA (2017) Coagulation-flocculation sequential with Fenton or Photo-Fenton processes as an alternative for the industrial textile wastewater treatment. J Environ Manage 191:189–197 . https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.01.015

Hammond JP (2014) Chapter 11 - The Use of Spectrophotometry in the Pharmaceutical Industry. In: Germer TA, Zwinkels JC, Tsai BK (eds) Experimental Methods in the Physical Sciences. Academic Press, pp 409–456

Krenkel PA, Novotny V (1980) 7 - Pollution Sources, Loadings, and Wastewater Characterization. In: Krenkel PA, Novotny V (eds) Water Quality Management. Elsevier Inc., pp 196–266

Krull R, Döpkens E (2004) Recycling of dyehouse effluents by biological and chemical treatment. Water Sci Technol 49:311–317 . https://doi.org/10.2166/wst.2004.0293

Kumar PS, Pavithra KG, Naushad M (2019) Chapter 4 - Characterization techniques for nanomaterials. In: Thomas S, Kalarikkal N, Wu J, Sakho EHM, Oluwafemi SO (eds) Nanomaterials for Solar Cell Applications. Elsevier, pp 97–124

Mahmud K, Hossain MD, Shams S (2012) Different treatment strategies for highly polluted landfill leachate in developing countries. Waste Manag 32:2096–2105 . https://doi.org/10.1016/j.wasman.2011.10.026

Mallakpour S, Azimi F (2020) 6- Spectroscopic characterization techniques for layered double hydroxide polymer nanocomposites. In: Thomas S, Daniel S (eds) Layered Double Hydroxide Polymer Nanocomposites. Woodhead Publishing, pp 231–280

Milad ZA (2014) An Experimental Investigation of Landfill Leachate Impact on Surrounding Soil. Cardiff University, Wales

Müller ALH, De Oliveira JA, Prestes OD, Adaime MB, Zanella R (2020) 22 - Design of

experiments and method development. In: Poole CF (ed) Solid-Phase Extraction. Elsevier, pp 589–608

Oliveira TF De (2011) Étude d'un procédé de dépollution basé sur le couplage ozone / charbon actif pour l'élimination des phtalates en phase aqueuse. Université d'Orléans, France

Oloibiri VA (2013) Ozonation of Biologically Treated Landfill Leachate. Ghent University, Belgium

Ouallal H, Dehmani Y, Moussout H, Messaoudi L, Azrour M (2019) Kinetic, isotherm and mechanism investigations of the removal of phenols from water by raw and calcined clays. Heliyon 5:e01616 . https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e01616

Oussalah A, Boukerroui A, Aichour A, Djellouli B (2019) Cationic and anionic dyes removal by low-cost hybrid alginate/natural bentonite composite beads: Adsorption and reusability studies. Int J Biol Macromol 124:854–862 . https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.11.197

Patel H, Vashi RT (2015) Chapter 2 - Characterization of Textile Wastewater. In: Patel H, Vashi RT (eds) Characterization and Treatment of Textile Wastewater. Elsevier, pp 21–71

Ray SS, Salehiyan R (2020) Chapter 5 - Processing techniques and structural and morphological characterization. In: Ray SS, Salehiyan R (eds) Nanostructured Immiscible Polymer Blends. Elsevier, pp 81–98

Ricci A, Olejar KJ, Parpinello GP, Kilmartin PA, Versari A (2015) Application of Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy in the characterization of tannins. Appl Spectrosc Rev 50:407–442 . https://doi.org/10.1080/05704928.2014.1000461

Rodier J, Legube B, Merlet N (2009) L'Analyse de l'eau - 9e édition, 9th edn. Dunod Paris, Paris

Sing KSW, Everett DH, W Haul RA, Moscou L, Pierotti RA, Rouquerol J, Siemieniewska T (2008) Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems. In: Part 3. Characterization of Solid Catalysts - 3.3 IUPAC Recommendations. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, pp 1217–1230

Singh P, Singh MK, Beg YR, Nishad GR (2019) A review on spectroscopic methods for determination of nitrite and nitrate in environmental samples. Talanta 191:364–381 . https://doi.org/10.1016/j.talanta.2018.08.028

Smaoui Y, Chaabouni M, Sayadi S, Bouzid J (2016) Coagulation-flocculation process for landfill leachate pretreatment and optimization with response surface methodology. Desalin Water Treat 57:14488–14495 . https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1067837

Tchounwou PB, Yedjou CG, Patlolla AK, Sutton DJ (2012) Heavy Metal Toxicity and the Environment. Mol Clin Environ Toxicol 101:133–164 . https://doi.org/10.1007/978-3-7643-8340-4

Tizaoui C, Bouselmi L, Mansouri L, Ghrabi A (2007) Landfill leachate treatment with ozone and ozone/hydrogen peroxide systems. J Hazard Mater 140:316–324 . https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.09.023

WHO (2017) Guidelines for Drinking-water Quality - World Health Organization, Fourth Edi. WHO Library Cataloguing-in-Publication Data

Youcai Z (2018) Chapter 1 - Leachate Generation and Characteristics. In: Youcai Z (ed) Pollution Control Technology for Leachate from Municipal Solid Waste. Elsevier BV, pp 1–30

Youcai Z, Ziyang L (2017) Chapter Three: Leachate Generation Processes and Property at Sanitary Landfill. In: Youcai Z, Ziyang L (eds) Pollution Control and Resource Recovery (Municipal Solid Wastes at Landfill). Butterworth-Heinemann, Philadelphie, pp 93–145

Yurdakal S, Garlisi C, Özcan L, Bellardita M, Palmisano G (2019) Chapter 4 - (Photo)catalyst Characterization Techniques: Adsorption Isotherms and BET, SEM, FTIR, UV–Vis, Photoluminescence, and Electrochemical Characterizations. In: Marcì G, Palmisano L (eds) Heterogeneous Photocatalysis. Elsevier, pp 87–152

Zhang H, Ran X, Wu X, Zhang D (2011) Evaluation of electro-oxidation of biologically treated landfill leachate using response surface methodology. J Hazard Mater 188:261–268 . https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.01.097

Chapitre III : Caractérisation des lixiviats

Ce chapitre présente les résultats obtenus lors de caractérisation physicochimiques de deux types du lixiviat (jeune et stabilisé) de la décharge contrôlée de Fès, prélevés durant trois périodes différentes de l'année 2017, ainsi que leur comparaison avec des lixiviats de différents pays du monde.

Introduction

Comme nous l'avons montré à travers l'introduction générale et le chapitre I dédié à la synthèse bibliographique, le traitement des lixiviats présente un souci majeur pour toutes les communautés sociales et gouvernementales. Dans ce contexte, nous avons testé plusieurs procédés (seuls ou combinés) pour le traitement de cet effluent provenant de la décharge publique contrôlée de la ville de Fès. Toutefois, avant d'entamer un traitement quelconque, la caractérisation du lixiviat est considérée comme une étape primordiale pour déterminer sa composition et son type et par conséquent choisir les procédés appropriés de son traitement. Dans ce cadre, le chapitre III est consacré aux résultats de la caractérisation physico-chimique des lixiviats de la décharge contrôlée de la ville de Fès.

Les analyses physico-chimiques ont porté sur la détermination des paramètres suivants : température, pH, turbidité, conductivité, alcalinité, demande chimique en oxygène, demande biologique en oxygène, indice de couleur, UV_{254nm}, sulfates, phosphates, nitrates nitrites, chlorures, taux de matières en suspension, teneurs en métaux lourds, etc.

I- Caractérisation des lixiviats stabilisé et jeune

L'étude a porté sur trois campagnes de prélèvements durant l'année 2017 (Janvier, Mai et Septembre). Les lieux de prélèvement ont été sélectionnés pour permettre de travailler sur des lixiviats stabilisés et jeunes, l'un est issu d'un bassin contenant du lixiviat ancien (stabilisé, LS) et l'autre est provient d'un bassin du lixiviat frais (supposé être jeune, LJ).

I-1- Spectres UV-visible

La concentration de substances organiques contenant des doubles liaisons conjuguées, ainsi que le degré aromatique et la complexité des substances organiques, déterminent l'absorbance dans la gamme UV-visible (Guo et al. 2011) (Luo et al. 2019) (Touraud et al. 2007). Par conséquent, les spectres d'absorbance UV-visible sont largement utilisés pour caractériser la concentration de la matière organique et suivre la dégradation moléculaire lors du traitement des lixiviats (Chen et al. 2019b) (Liu et al. 2015) (Ma et al. 2019) (Gu et al. 2020) (Luo et al. 2019) .

Les valeurs d'absorbance dans la gamme de longueur de 200 à 400 nm indiquent la présence de composés organiques macromoléculaires: doubles liaisons insaturées caractéristiques des hydrocarbures, du benzène et des acides humiques et des composés aromatiques polycycliques (Weishaar et al. 2003) (Liu et al. 2018) (Luo et al. 2019).

La figure III-1 présente les spectres UV-visible des lixiviats bruts (LJ et LS), où l'aire intégrale dans la région UV est très importante pour les deux échantillons. Pourtant, les valeurs d'absorbance du spectre de LJ sont largement élevées par rapport à celles du LS, indiquant ainsi qu'une grande quantité de substances organiques complexes est présente dans LJ en comparaison avec LS, ce qui est également confirmé par les valeurs de la DCO ($DCO_{LJ} \simeq 15$ x DCO_{LS}).

Dans la littérature, il a été établi une corrélation entre les valeurs d'absorbance de spectrométrie dans le domaine UV et les valeurs de la DCO dans les échantillons des effluents liquides (Thomas et al. 2007) (Tejera et al. 2019).

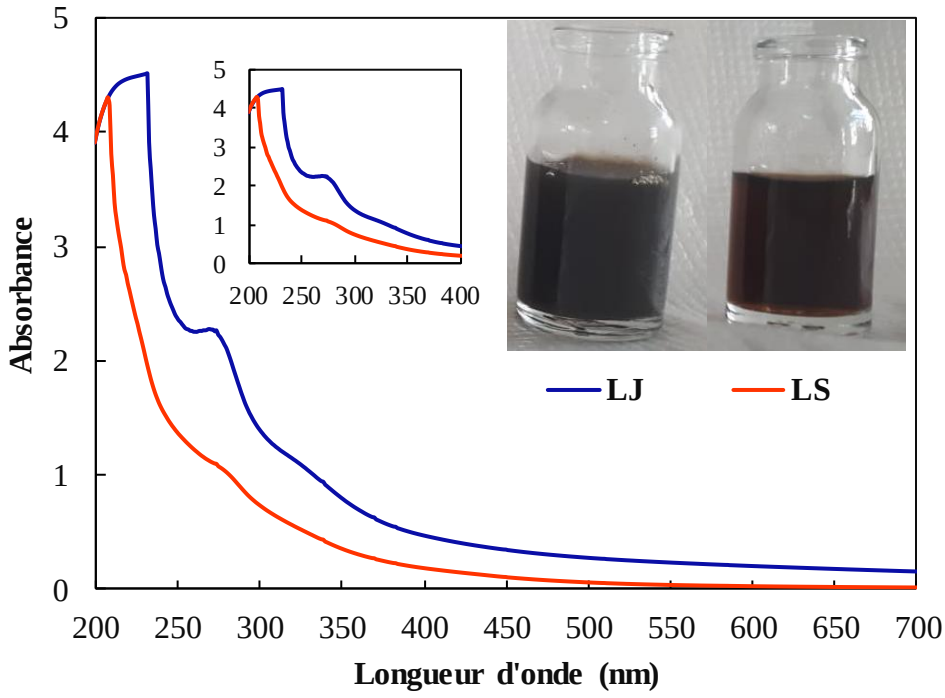


Figure III-1: Spectres UV-visible des échantillons du LJ et LS dilués 25X

Les images insérées dans la figure III-1 montrent l'aspect visuel de LJ et LS, où la couleur des deux échantillons est noirâtre foncée due à la grande charge polluante par divers composés organiques dissous principalement les substances de type humique (acides humiques et fulviques) (Bhalla et al. 2013) (Scandelai et al. 2020), ce qui correspond parfaitement aux valeurs élevées de la DCO, d'indice de couleur et d'absorbance des spectres UV-visible.

I-2- Paramètres physico-chimiques

Le tableau III-1 présente les caractéristiques physicochimiques du lixiviat LJ supposé être de type jeune comparées aux autres lixiviats de différents pays (Tunisie, Iran, Turquie et la Chine) (Trabelsi et al. 2011) (Pashaki et al. 2021) (Ghanbarzadeh Lak et al. 2018) (Yilmaz et al. 2010) (Niu et al. 2013). Selon les normes marocaines de rejets liquides, ce lixiviat se caractérise par des valeurs énormes en termes de DCO (70169 - 95700 $mg.L^{-1}$), DBO_5 (39500 - 42000 $mg.L^{-1}$), MEST (52370 - 60060 $mg.L^{-1}$), conductivité (19.91 – 35.6 $mS.cm^{-1}$) et turbidité (3158 - 4170 NTU). Il est aussi à signaler que les valeurs de ces paramètres et l'indice de couleur élevé (9.45 - 11.53) sont en concordance avec son aspect visuel de couleur noirâtre foncée (Figure III-1) et sa puissante odeur qui indiquent davantage la forte charge polluante de ce lixiviat (Liu et al. 2015) (Yao and Peng 2013).

Les valeurs de pH (5.6 - 6.26) et de rapport $DBO_5/DCO(>0.3)$ (0.44 - 0.58) traduisent la présence de composés organiques biodégradables et confirment que ce lixiviat a un caractère ″jeune″ (Erkan and Apaydin 2015) (Sruthi et al. 2018). Les valeurs élevées de la DCO, de la DBO et du facteur de biodégradabilité sont dus à la présence des acides organiques biodégradables hautement disponibles pendant la phase acidogène précoce, tels que des acides gras volatils (AGV) qui semblent être ses principaux constituants (80%), des acides aminés, d'autres composés de faible poids moléculaire et des gaz comme H_2 et CO_2 produits lors de la fermentation anaérobie des composés organiques complexes (Harmsen 1983) (Ahmed and Lan 2012) (Yao and Peng 2013). Par conséquent, la forte concentration de ces acides entraine la diminution du pH du lixiviat qui est généralement acide (<6.5) (Hanna et al. 2015) justifiant ainsi les valeurs mesurées pour les trois prélèvements réalisés (pH=5.6, 5.8 et 6.26).

Un autre indicateur de la forte charge polluante est la mesure de la conductivité ionique (19.9 - 35.6 $mS.cm^{-1}$) qui est généralement attribuée à la présence de substances organiques et inorganiques dissoutes dans les échantillons du lixiviat (Al-Yaqout et al. 2005). Cette valeur élevée de la conductivité de lixiviat étudié est due à la forte concentration en ions chlorures Cl^- (5584 - 6627 $mg.L^{-1}$), sulfates SO_4^{2-} (1338 - 2900 $mg.L^{-1}$), nitrates NO_3^- (8.79 -16.44 $mg.L^{-1}$) et nitrites NO_2^- (16.30 - 24.1 $mg.L^{-1}$).

Tableau III-1: Caractérisation physico-chimique des échantillons du lixiviat jeune pour trois prélèvements pendant l'année 2017

Paramètre	**Janvier 2017 LJ Maroc**	**Mai 2017 LJ Maroc**	**Septembre 2017 LJ Maroc**	Tunis, Tunisie	Khorasan Razavi, Iran	Téhéran, Iran	Konya, Turquie	Shanghai, Chine	**NMRL***
T (°C)	18	26	22	--	--	--	--	--	30
pH	5.6	5.8	6.26	7.5	5.9	7	7.25	7.5	5.5-9,5
Conductivité ($mS.cm^{-1}$)	19.91	35.6	22.50	43.47	--	31.6	--	25.57	0.27
Turbidité (NTU)	3158	4170	3860	--	--	--	--	--	--
MEST ($mg.L^{-1}$)	52370	58350	60060	--	--	--	--	--	100
IC	9.45	10.26	11.53	--	--	--	--	--	--
DCO ($mg.L^{-1}$)	70169	77000	95700	14950	70600	17200	38200	10520	500
DBO_5 ($mg.L^{-1}$)	40670	39500	42000	2841	54210	6250	22000	3682	100
DBO_5/DCO	0.58	0.51	0.44	0.4	0.76	0.363	0.58	0.35	--
NO_3^- ($mg.L^{-1}$)	16.44	9.15	8.79	--	--	--	--	--	--
NO_2^- ($mg.L^{-1}$)	16.30	18.15	24.1	--	--	--	--	--	--
Cl^- ($mg.L^{-1}$)	5584	6211	6627	--	--	--	3240	2200	3010
SO_4^{2-} ($mg.L^{-1}$)	1338	2900	2541	--	--	--	--	320	600
Cr ($mg.L^{-1}$)	0.85	1.93	2.18	1.05	0.94	1.6	0.661	0.247	0.2
Cu ($mg.L^{-1}$)	0.18	0.31	0.21	0.37	0.46	--	<0.01	0.067	2
Fe ($mg.L^{-1}$)	2.58	3.12	2.78	7.40	120	17	7.27	5.68	5
Mn ($mg.L^{-1}$)	6.23	8.25	9.19	--	4.57	21	--	--	2
Zn ($mg.L^{-1}$)	5.63	6.44	5.38	0.44	1.64	3	0.177	--	5
Ni ($mg.L^{-1}$)	0.79	1.32	0.45	0.30	1.02	<1	0.385	0.108	5
Pb ($mg.L^{-1}$)	<0.01	<0.01	<0.01	0.48	4.5	<1	0.204	--	1
Cd ($mg.L^{-1}$)	<0.01	<0.01	<0.01	--	0.42	<0.2	0.118	0.142	0.25
As ($mg.L^{-1}$)	<0.01	0.03	0.06	--	--	<1	--	--	0.1

*NMRL : Normes marocaines de rejets liquides, 2018.

En effet, le taux en éléments inorganiques présents dans le lixiviat dépend principalement de la facilité de lessivage des constituants inorganiques présents et le processus de stabilisation dans la décharge. Les sulfates dans les lixiviats proviennent principalement de la décomposition de la matière organique, des déchets solubles, tels que les déchets de construction ou les cendres, des détergents synthétiques et des déchets inertes. Les nitrates représentent la forme d'azote la plus oxydée trouvée dans le système naturel. Dans l'échantillon de lixiviat, ils se forment principalement

à la suite de l'oxydation de l'ammonium en nitrite et ensuite en nitrates par processus de nitrification. La teneur élevée en chlorures de l'échantillon de lixiviat reflète la présence d'une quantité importante de sels solubles dans les déchets solides municipaux de la zone d'étude (Naveen et al. 2017) (Hussein et al. 2019).

Les métaux lourds sont également détectés à différentes concentrations, à savoir Cu, Fe, Ni, Pb, Cd et As qui sont largement inférieures aux normes des rejets pour tous les prélèvements réalisés. Cependant, les concentrations en Cr, Mn et Zn dépassent les limites imposées par les normes marocaines pour les trois échantillons étudiés. Dans ce sens, il a été rapporté par (Harmsen 1983) que pendant la phase acidogène, les métaux sont plus solubles en raison du faible pH et de leur complexation par les acides volatils libres, conduisant à des concentrations relativement élevées.

D'autre part, il est à noter que la décharge de la ville de Fès reçoit principalement des déchets ménagers (90%) qui sont généralement composés de déchets organiques, ce qui peut expliquer les concentrations relativement faibles des métaux lourds.

Généralement, il a été bien prouvé que les lixiviats jeunes riches en matières organiques biodégradables sont efficacement traités par des procédés biologiques que par les procédés physicochimiques (Omar and Rohani 2015) (Yong et al. 2018) (Cheng et al. 2018).

Le tableau III-1 présente également les valeurs des paramètres physico-chimiques caractérisant des échantillons du lixiviat de différents pays du monde : Tunisie, Iran (Khorasan Razavi et Téhéran), Turquie et Chine. Ces cinq échantillons sont tous considérés comme des lixiviats jeunes, cependant, une différence importante entre leurs caractéristiques physico-chimiques est remarquée. L'étude comparative entre le lixiviat de la décharge publique de Fès (Maroc) et ceux des autres pays a montré une hétérogénéité et une variabilité des paramètres caractérisant les lixiviats dans ces différentes études qui provient principalement de :

- Nature et quantités des déchets solides enfouis dans chaque décharge qui varient en fonction de la population, de sa mode de vie et du degré d'industrialisation ;
- Modes de collecte et d'enfouissement utilisés ;
- Conditions climatiques de chaque pays/ville ;
- Age et les conditions hydrogéologiques de la décharge ;

Nous remarquons également que les valeurs du pH des lixiviats de Tunisie, Iran (Téhéran), Turquie, et Chine sont comprises entre 7 et 7.5, toutefois, la classification des types des lixiviats relevée dans la littérature indique que le lixiviat jeune est caractérisé par un pH inférieur à 6.5 et le

lixiviat intermédiaire est d'un pH compris entre 6.5 et 7.5. Ces interférences peuvent être dues à la complexité et l'hétérogénéité de la composition du lixiviat et signifient qu'un échantillon de lixiviat peut être simultanément à différentes phases de sa formation, d'où la difficulté d'établir une classification cohérente des types des lixiviats et de suggérer une délimitation et appellation unifiée de ses phases de formation.

En outre, les concentrations des métaux lourds mesurées pour les cinq lixiviats sont faibles mais avec des teneurs relativement élevées en Cr, Fe et Mn.

D'après le tableau III-2, les valeurs des paramètres caractérisant le LS pour les trois prélèvements affichent des valeurs très élevées par rapport aux normes marocaines des rejets liquides, notamment les valeurs de DCO (4812 - 6734 $mg.L^{-1}$), DBO_5 (460 - 600 $mg.L^{-1}$), MEST (12320 - 15775 $mg.L^{-1}$), conductivité (29.1 - 36.9 $mS.cm^{-1}$) et turbidité (138 - 248 NTU). Les valeurs de pH ($\simeq$ 8) et de rapport de biodégradabilité DBO_5/DCO (<0.1) indiquent que les trois échantillons de lixiviat sont de type ″stabilisé″.

En effet, le faible rapport de biodégradabilité $\simeq$ 0.09 signifie que ce lixiviat se caractérise par une faible présence des AGV qui sont convertis, au fur et à mesure le lixiviat vieillit, par les microorganismes méthanogènes en biogaz (CH_4, CO_2) (Renou et al. 2008) (Bhalla et al. 2013). De ce fait, la fraction organique du lixiviat stabilisé est généralement dominée par des composés réfractaires ou relativement inertes à la dégradation biologique, qui sont principalement les substances hydroxyaromatiques de haut poids moléculaire comme l'acide humique, l'acide fulvique, l'acide tannique, l'acide gallique et le pyrogallol (Chu et al. 1994) (Harmsen 1983) (Liu et al. 2015).

De plus, le pH du lixiviat a tendance à augmenter progressivement avec le temps, passant de valeurs légèrement acides à alcalines à mesure que le site vieillit et se stabilise en raison de la diminution de la concentration des AGV libres, ce qui explique le pH alcalin du lixiviat étudié (Hussein et al. 2019).

En outre, les substances humiques donnent une couleur sombre aux lixiviats stabilisés (Chu et al. 1994), ce qui est bien affirmé par l'aspect visuel présenté dans la photo insérée dans la Figure 1 et par les valeurs élevées de l'indice de couleur.

Tableau III- 2: Caractérisation physico-chimique des échantillons du lixiviat stabilisé pour trois prélèvements de l'année 2017

Paramètre	**Janvier 2017 LS Maroc**	**Mai 2017 LS Maroc**	**Septembre 2017 LS Maroc**	Kuala Lumpur, Malaisie	Tamilnadu, Inde	Paraná, Brésil	Pologne	Zaria, Nigeria	Québec, Canada	Soria, Espagne	**NMRL***
T (°C)	24	28	25	--	--	--	--	--	--	--	30
pH	8.11	7.95	8.01	7.88	8.18	8.3	8.36	8.9	7.83	8.2	5.5-9,5
Conductivité ($mS.cm^{-1}$)	29.1	36.9	34	6.565	--	10.16	--	3.5	5.29	17.3	0.27
Turbidité (NTU)	248	138	155	--	--	85	--	--	178.75	--	--
MEST ($mg.L^{-1}$)	15775	12320	14000	40.45	7500	--	--	--	--	1370	100
IC	6.87	6.52	6.68	--	--	--	--	--	--	--	--
DCO ($mg.L^{-1}$)	6734	4812	5198	893.41	6160	1048	1560	1000	1619	4961	500
DBO_5 ($mg.L^{-1}$)	600	460	500	59.20	185	165	168	66	460	150	100
DBO_5/DCO	0.089	0.09	0.09	0.066	0.03	0.16	0.11	0.066	0.29	0.03	--
$N\text{-}NH_4^+$ ($mg.L^{-1}$)	--	--	--	530.7	--	505	464	--	--	--	--
$N\text{-}NO_3^-$ ($mg.L^{-1}$)	6.58	10.22	8.13	--	--	30	--	--	--	--	--
$N\text{-}NO_2^-$ ($mg.L^{-1}$)	6.56	7.41	7.15	--	--	8.4	--	--	--	--	--
Cl^- ($mg.L^{-1}$)	7100	7315	7845	--	--	--	--	24.4	--	3000	3010
SO_4^{2-} ($mg.L^{-1}$)	140	231	285	--	--	--	--	348	--	125	600
Cr ($mg.L^{-1}$)	1.74	1.08	1.42	45.11	--	--	--	traces	--	1.90	0.2
Cu ($mg.L^{-1}$)	0.05	0.07	0.24	41.87	--	--	--	traces	--	0.03	2
Fe ($mg.L^{-1}$)	1.83	1.28	2.11	0.78	--	--	--	0.44	24.74	8.50	5
Mn ($mg.L^{-1}$)	0.043	0.06	0.26	61.40	--	--	--	traces	--	--	2
Zn ($mg.L^{-1}$)	0.2	0.42	0.31	280	--	--		traces	1.46	0.61	5
Ni ($mg.L^{-1}$)	<0.01	0.082	0.058	--	--	--	--	--	--	0.26	5
Pb ($mg.L^{-1}$)	<0.01	<0.01	<0.01	4.18	--	--	--	0.25	--	--	1
Cd ($mg.L^{-1}$)	<0.01	<0.01	<0.01	0.62	--	--	--	--	--	--	0.25
As ($mg.L^{-1}$)	0.02	<0.01	0.05	17.3	--	--	--	--	--	--	0.1

*NMRL : Normes marocaines de rejets liquides, 2018.

Une autre caractéristique significative du lixiviat étudié est la conductivité électrique élevée (29.1 - 36.9 $mS.cm^{-1}$) indiquant la forte minéralisation de lixiviat de la décharge publique de Fès. Cette minéralisation est principalement attribuable à la présence d'une grande quantité des composés minéraux majeurs sous forme ionique dans le lixiviat : Cl^- (7100 - 7845 $mg.L^{-1}$), SO_4^{2-} (140 - 285 $mg.L^{-1}$), NO_3^- (6.58 - 10.22 $mg.L^{-1}$) et NO_2^- (6.56 - 7.41 $mg.L^{-1}$).

Les concentrations des métaux lourds pour le lixiviat stabilisé sont généralement faibles, où Ni, Pb, Cd et As sont à l'état de traces et les éléments de Cu, Fe, Mn, et Zn sont présents à des teneurs largement inférieures aux normes marocaines en vigueur. Pourtant le Cr est le seul élément détecté hors normes. En effet, tous les métaux analysés sont considérés comme des polluants dangereux même à des faibles concentrations en raison de la possibilité de bioaccumulation dans le réseau trophique provoquant ainsi divers problèmes de santé (Naveen et al. 2017).

Finalement, la faible teneur en matière organique biodégradable de ce lixiviat implique qu'il ne peut pas être efficacement traité par des procédés biologiques, pourtant, ceux physicochimiques sont les plus adéquats (Sruthi et al. 2018) (Li et al. 2010) (Trebouet et al. 2001).

Afin de comparer le lixiviat stabilisé de la décharge de Fès aux lixiviats des autres pays, les paramètres physico-chimiques des échantillons prélevés de Malaisie (Banch et al. 2020), Inde (Sruthi et al. 2018), Brésil (Scandelai et al. 2020), Pologne (Kulikowska et al. 2019), Nigeria (Amadi and Odedede 2019), Canada (Dia et al. 2018) et Espagne (Tejera et al. 2019), sont présentées dans le tableau 2.

Les résultats de ces études présentent des paramètres physicochimiques hétérogènes caractérisant les différents lixiviats stabilisés, et similairement aux lixiviats jeunes (Tableau 1). Le pH, la DCO et la DBO_5 sont les seuls paramètres mesurés en commun entre toutes les études menées, confirmant ainsi l'importance de ces paramètres très communément utilisés pour caractériser la composition globale des lixiviats, identifier leur type, et suivre l'efficacité des procédés de traitement appliqués.

D'autre part, il a été bien montré que la composition du lixiviat change non seulement en fonction de la composition des déchets solides, de leur âge, du leur degré de compactage, et des conditions hydrogéologiques de la décharge, mais également en fonction des variations météorologiques saisonnières de l'année (Bhalla et al. 2013) (Zhao et al. 2013), notamment les précipitations qui affectent considérablement l'extraction des polluants des déchets et les quantités des lixiviats produits (Zhao et al. 2013) (Kim and Lee 2009) (Mohammad-pajooh et al. 2017).

Des études ont indiqué que les fortes précipitations entraînent une dilution du lixiviat en raison de l'augmentation de l'infiltration des eaux de pluies diminuant ainsi les valeurs de certains paramètres caractérisant la charge polluante des lixiviats (Kim and Lee 2009) (Mohammad-pajooh et al. 2017) (Zhao et al. 2013) (Ouaer et al. 2017) (Bhatt et al. 2017).

Cependant, autres recherches ont montré que pendant les saisons des précipitations, les concentrations de chlorure, de sodium, d'azote ammoniacal et des métaux lourds, et les valeurs d'alcalinité, de conductivité et de TDS augmentent en raison de la dégradation des déchets solides, de la dissolution et la mobilisation de leurs constituants par l'eau de pluie percolée (Bhalla et al. 2013) (Ahmed et al. 2020) (Gupta and Rajamani 2015) (Borjac et al. 2019).

Le type de consommation alimentaire saisonnier pourrait également être un facteur agissant significativement sur la composition du lixiviat, par exemple la saison d'été se caractérise par l'abondance de déchets de fruits à forte humidité ce qui accélère certaines réactions de dégradation des déchets (Benyoucef et al. 2015).

De même, la variation de la température durant les saisons de l'année est considérée comme un facteur crucial dans les mécanismes de dégradation des constituants des déchets et leur dissolution dans les eaux percolées (Demirbilek et al. 2013) (Hussein et al. 2019), où il a été montré que l'activité microbienne est plus grande à des températures élevées en été, ce qui favorise la décomposition des matières organiques par voie biologique (Zhao et al. 2013), en revanche, cette décomposition est lente en hiver en raison de la basse température et de la faible teneur en humidité (Kim and Lee 2009). En outre, à hautes températures et aux saisons sèches l'évaporation du lixiviat augmente et les concentrations de ses polluants deviennent constamment plus élevées (Chu et al. 1994).

En effet, les caractéristiques physico-chimiques des deux types du lixiviat faisant l'objet de notre étude présentent des fluctuations remarquables en fonction des périodes des prélèvements, qui sont probablement dues aux variations météorologiques d'un mois à l'autre, où la ville de Fès a enregistré une température moyenne de 9°C, 22°C et 26°C, une humidité de 82%, 52% et 42% et des précipitations totales 15 mm, 4 mm et 1 mm durant les mois de Janvier, Mai et Septembre 2017, respectivement.

Nous remarquons une augmentation significative de la DCO du LJ de 70169 $mg.L^{-1}$ (prélèvement de janvier 2017) à 77000 $mg.L^{-1}$ (prélèvement de mai 2017), puis à 95700 $mg.L^{-1}$ (au prélèvement de septembre 2017). La DBO_5 a varié légèrement de 40670 à 42000 $mg.L^{-1}$ respectivement aux trois prélèvements. Les teneurs des nitrites augmentent de 16.30 à 24.1 $mg.L^{-1}$ et celles des chlorures égales à 5584, 6211 et 6627 $mg.L^{-1}$ mesurées aux trois prélèvements, respectivement. Tandis que les ses valeurs de pH sont presque stables : 5.6 (janvier), 5.8 (mai) et 6.26 (septembre).

Pour le LS, une légère variation de la DCO et la DBO_5 a été observée en fonction des trois périodes de prélèvement : 6734, 4812 et 5198 $mg.L^{-1}$ pour la DCO ; 600, 460 et 500 $mg.L^{-1}$ pour la DBO_5. Une augmentation des concentrations des composés minéraux sous forme ionique des concentrations des composés minéraux sous forme ionique est enregistrée (chlorures 7100 ; 7315 ; 7845 $mg.L^{-1}$) et des sulfates (140 ; 231 ; 285 $mg.L^{-1}$). Aucun changement significatif n'est noté pour les valeurs de pH ($pH \simeq 8$).

Conclusion

A l'issu de ce chapitre, qui a été destiné à la présentation des caractéristiques physico-chimiques des échantillons du lixiviat jeune et stabilisé prélevés en Janvier, Mai et Septembre 2017 de la décharge contrôlée de la ville de Fès, nous pouvons conclure les points suivants :

- Le choix des procédés de traitement adéquats (physico-chimiques ou biologiques) repose sur la composition et le type du lixiviat, qui à leur tour se basent sur la mesure des principaux paramètres : pH, DCO et DBO_5 ;
- Tous les échantillons de lixiviat prélevés de la décharge contrôlée de Fès présentent une forte charge polluante dépassant largement les normes des rejets liquides ;
- L'évolution saisonnière des paramètres caractérisant les lixiviats est importante en raison des fluctuations météorologiques : les précipitations, la température et l'humidité ;
- La difficulté d'unifier les caractéristiques et les terminologies des types des lixiviats en raison de l'hétérogénéité et l'interaction des facteurs agissant sur leur composition : le mode de consommation de la population, la composition des déchets solides, les conditions météorologiques, l'âge et l'hydrogéologie de la décharge… et qui varient largement entre les pays et les villes du même pays.

Chapitre IV : Traitement du lixiviat par des procédés d'oxydation avancée

Ce chapitre est consacré aux résultats obtenus lors du traitement des lixiviats stabilisés par les procédés d'oxydation avancés à savoir : le Fenton, photo-Fenton et l'oxydation par Persulfate activé par Fe^{2+} et UV-A. En outre, le plan de surface de réponse Box-Behnken a été appliqué pour l'optimisation du procédé Fenton.

Dans le chapitre III, nous avons exposé les principaux résultats sur les caractéristiques physico-chimiques et bactériologiques du lixiviat stabilisé (LS). Le centre d'intérêt du présent chapitre IV réside dans le traitement du lixiviat stabilisé par les procédés d'oxydation avancée : Fenton, Photo-Fenton et le procédé d'oxydation avancée par le persulfate. Il est également présenté dans ce chapitre les résultats sur l'étude d'optimisation du procédé Fenton par le plan de surface de réponse Box-Behnken.

I- Procédés de Fenton et photo-Fenton

″Treatment of landfill leachate from Fez city (Morocco) using Fenton and photo-Fenton processes″ IOP Publishing - IOP Conference Series: Earth and Environmental Science (EES), 161 (2018), 012025. (El Mrabet et al. 2018). (Voir l'article complet à la fin du Chapitre IV).

I-1- Contexte

Le procédé de Fenton est parmi les procédés ayant montré de grandes efficacités et aboutissant à des résultats prometteurs pour le traitement des lixiviats prélevés de différentes décharges à travers le monde, où des abattements significatifs en termes de DCO ont été enregistrés : 89% (Paraná, Brésil) (Colombo et al. 2019b), 56% (Kualiti Alam, Malaisie) (Singa et al. 2018), 61% (Delhi , Inde) (Mahtab et al. 2020), 63% (Isfahan, Iran) (Khajouei et al. 2019), 86% (Poland) (Leszczyński 2018), et 61% (Lages, Brésil) (Göde et al. 2019).

La haute performance du procédé de Fenton est due à la propriété oxydante des radicaux $^{\bullet}OH$ (E°=2,8V) générés qui sont cabales d'oxyder d'une manière non sélective et rapide les composés organiques réfractaires (Colombo et al. 2019a) (Xu et al. 2018).

Pourtant, à notre connaissance et selon les recherches bibliographiques menées, ce procédé n'a jamais été étudié, jusqu'à présent à l'échelle nationale pour le traitement d'un effluent réel. L'originalité développée dans cette partie de la thèse consiste à évaluer la faisabilité de ce procédé pour le traitement du lixiviat stabilisé prélevé de la décharge publique contrôlée de la ville de Fès.

I-2- Résumé de l'étude

Dans cette section de l'étude, la caractérisation physico-chimique du lixiviat stabilisé a révélé des teneurs élevées en DCO (5653 $mg.L^{-1}$), en DBO_5 (600 $mg.L^{-1}$) et en turbidité (248 NTU) : valeurs non conformes aux valeurs limites imposées par les normes de la législation marocaine. La valeur élevée de l'indice de couleur (IC = 2.22) est étroitement liée aux fortes valeurs des caractéristiques

précédentes. Les résultats de la DCO ont été interprétés par une composition complexe du lixiviat caractérisée par la présence de macromolécules organiques telles que les composés phénoliques, les acides fulviques, les hydrocarbures aromatiques, les acides carboxyliques et les glucides. C'est dans cette voie que nous avons opté pour le traitement du lixiviat stabilisé à l'aide de différents procédés d'oxydation avancés (AOP), à savoir Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2), photo-Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2/UV-A), photolyse (UV-A) et photolyse du peroxyde d'hydrogène (UV-A/H_2O_2). L'efficacité des procédés Fenton et photo-Fenton a été évaluée en tenant en considération un certain nombre de paramètres opératoires (concentrations en H_2O_2, en Fe^{2+}, le temps de contact et avec ou sans source lumineuse (UV-A)). Les expériences d'optimisation pour un abattement maximal en DCO ont permis de classer les performances de ces procédés POA dans l'ordre suivant : photo-Fenton > Fenton > UV-A/H_2O_2 > UV-A. Dans les conditions optimales, les rendements d'élimination de la DCO sont de 70% et 84% respectivement pour les procédés Fenton et photo-Fenton. De plus, le temps de contact optimal pour les deux procédés était de 1 heure.

Il en ressort ainsi de cette étude que les procédés de Fenton et photo-Fenton ont fait preuve de meilleurs systèmes efficaces vis-à-vis du traitement du lixiviat stabilisé en comparaison avec les procédés de photolyse et photolyse de H_2O_2.

II- Optimisation du procédé Fenton par le plan de surface de réponse Box-Behnken

″Application of the Box-Behnken design for the treatment of landfill leachate from Fez city (Morocco) using a Fenton process″ International Journal of Environmental Science and Technology (In press, 2021). (Voir l'article complet à la fin du Chapitre IV).

II-1- Contexte

Le plan de Box-Behnken est l'une des méthodologies de surface de réponse qui sont des techniques mathématiques et statistiques suggérées pour réduire le nombre requis des essais expérimentaux et évaluer la signification statistique des paramètres individuels et de leurs interactions. Cet outil est largement utilisé dans nombreuses études pour optimiser les procédés de traitement des eaux usées et lixiviats (GilPavas et al. 2017) (Bahari et al. 2018) (Biglarijoo et al. 2016) (Smaoui et al. 2016) (Zhang et al. 2011).

En effet, lors de cette étude, nous avons utilisé le plan de Box-Behnken pour optimiser les paramètres du procédé de Fenton (pH initial et doses de H_2O_2 et de Fe^{2+}), en termes de son efficacité pour

dégradation de la matière organique exprimée par deux réponses : abattement de la DCO et de la couleur.

II-2- Résumé de l'étude

Dans ce travail, la méthodologie de réponse de surface basée sur l'application du plan d'expériences de Box-Behnken s'est avérée être un outil statistique puissant pour définir les meilleures conditions de fonctionnement pour appliquer le procédé de Fenton pour le traitement de ce lixiviat. Ce plan de surface de réponse été utilisé pour évaluer l'effet de trois variables de fonctionnement (pH et les doses de Fe^{2+} et H_2O_2) sur deux réponses cibles : l'élimination de la DCO et de la couleur. Les résultats de l'analyse des variances (ANOVA) ont montré que les deux réponses sont significativement affectées par la dose de Fe^{2+} et le pH. Les analyses statistiques et graphiques ont montré que des rendements maximaux de 85% et 96% sont obtenus respectivement en termes d'abattement de la DCO et de la couleur, lorsque les conditions de fonctionnement sont fixées à pH = 2.8, $[Fe^{2+}]$ = 1621 $mg.L^{-1}$ et $[H_2O_2]$ = 2500 $mg.L^{-1}$.

Finalement, le plan de Box-Behnken se présente comme un excellent outil statistique pour optimiser les procédés de traitement du lixiviat.

III- Oxydation avancée par les radicaux de sulfate

″Optimization of Persulfate/Iron(II)/UV-A Radiation Process for the Treatment of Landfill Leachate from Fez City (Morocco)″ Springer Nature Applied Sciences, 2 (2020), 1042. (El Mrabet et al. 2020b). (Voir l'article complet à la fin du Chapitre IV).

III-1- Contexte

La nécessité d'explorer de nouveaux traitements du lixiviat dans le but d'obtenir une meilleure rentabilité en termes d'élimination de polluants nous a poussés à concentrer nos efforts vers la recherche d'un procédé de traitement émergent et probant. Le procédé d'oxydation avancée utilisée est basé sur les radicaux de sulfate $SO_4^{\bullet-}$ caractérisés par leur potentiel redox relativement élevé (E°=2.6-3.1 V) induisant ainsi des propriétés puissantes de dégradation de la matière organique. Ces radicaux sont produits par l'activation des persulfates ($S_2O_8^{2-}$) par plusieurs agents activants : métaux dissous, oxydes métalliques, irradiations UV, micro-ondes, ultrasons, chaleur, substances alcalines (Zrinyi and Pham 2017) (Rodríguez et al. 2020).

En effet, plusieurs recherches ont été menées sur la dégradation des contaminants des lixiviats issus de divers pays du monde. Ainsi, la réduction de la DCO a atteint des pourcentages importants et

variant en fonction de l'agent activant de $S_2O_8^{2-}$ et de la charge polluante de chaque lixiviat : 46% éliminé par $S_2O_8^{2-}$ seul et 81% réduit par le système $S_2O_8^{2-}/H_2O_2$ (Deir El-Balah, Palestine) (Hilles et al. 2015), 57% dégradé par persulfate activé par $CuFe_2O_4$ (Shiraz, Iran) (Karimipourfard et al. 2019), l'activation de persulfate par la chaleur/UV a permis d'éliminer 65.4% (Wuhan, Chine) (He et al. 2021), 51% a été réduit par persulfate activé par les micro-ondes (Taipei, Taïwan) (Chou et al. 2015), 86% US-Persulfate (Tamilnadu, Inde) (Tripathy et al. 2019), et les systèmes $H_2O_2/S_2O_8^{2-}$, $Fe^{2+}/ S_2O_8^{2-}$ et Chaleur/$S_2O_8^{2-}$ ont abouti à 64.3%, 78% et 93.2% (Istanbul, Turquie) (Guvenc 2019).

Cependant, d'après nos recherches bibliographiques aucune étude similaire n'a été menée au Maroc jusqu'à la réalisation de cette étude. C'est pourquoi notre choix a porté dans cette section sur l'étude de PAO au persulfate activé au Fe^{2+} et UV-A pour le traitement du lixiviat stabilisé.

Après avoir évalué, dans la section précédente, le POA Fenton et avoir noté avec grande satisfaction sa performance élevée dans l'élimination de la majorité des polluants du lixiviat stabilisé, nous avons optimisé, dans la présente partie de l'étude, les paramètres influençant le procédé de traitement avec et sans irradiations UV-A : pH initial, temps de contact, et dose de $S_2O_8^{2-}$ et de Fe^{2+}.

III-2- Résumé de l'étude

Afin d'avoir une idée claire sur l'efficacité de traitement du lixiviat par le procédé d'oxydation avancée par les radicaux sulfate (système $S_2O_8^{2-}/Fe^{2+}$/UV-A), nous avons procédé à la mesure des taux d'abattements de la charge polluante du lixiviat stabilisé exprimée en DCO et l'indice de la couleur sous les conditions opératoires à optimiser au laboratoire : pH initial, temps de contact, dose de Fe^{2+} et de $S_2O_8^{2-}$.

Les données présentées dans l'article sont réalisées à pH initial fixe du lixiviat qui est égal à 3. Ce pH a été choisi à la suite de tests préliminaires réalisés aux valeurs de pH 3 ; 6 et 8, dont les résultats obtenus sont représentés sur la figure IV-1.

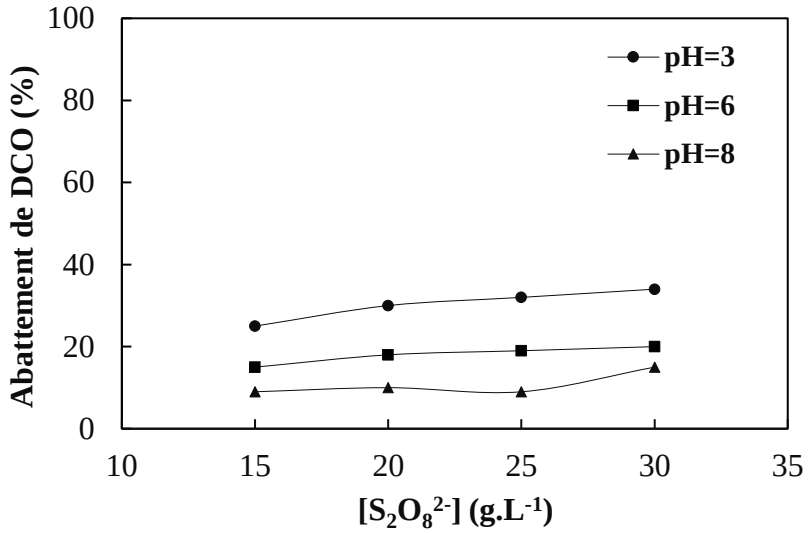


Figure IV-1 : Effet de pH sur l'abattement de DCO : $[Fe^{2+}]$ =1000 $mg.L^{-1}$; temps du contact= 2h ; T = 25°C

En effet, le pH de la solution est considéré comme un paramètre critique dans les systèmes d'activation à base de fer, car il affecte la décomposition de l'oxydant ($S_2O_8^{2-}$) et influence également la forme structurelle des espèces de fer et des contaminants cibles (Wang et al. 2017) (Xu et al. 2019).

D'après la figure IV-1, nous remarquons que les pourcentages d'élimination de la DCO sont significativement plus élevés au pH initial de 3 par rapport aux valeurs initiales du pH 6 et 8 pour une teneur fixe de $[Fe^{2+}]$ =1000 $mg.L^{-1}$ différentes concentrations de $S_2O_8^{2-}$. Ce résultat est en accord avec les études antérieures de la littérature concernant la dégradation des contaminants organiques par les procédés de persulfates activés (Romero et al. 2010) (Liang et al. 2007) (Liang et al. 2009) (Epold et al. 2015).

Il est généralement admis que le processus d'oxydation homogène lorsque Fe^{2+} ou Fe^{3+} est présent nécessite un milieu acide avec des valeurs de pH très basses. En fait, le Fe^{2+} est facilement soluble à un pH allant de 2 à 9, tandis que le Fe^{3+} commence à se précipiter sous forme d'hydroxydes ferriques lorsque le pH est supérieur à 3 (Stefánsson 2007) (Rastogi et al. 2009). La formation de complexes ferreux et ferriques, y compris $FeOH^+$, $Fe(OH)_2$, $FeOH^{2+}$, $Fe_2(OH)_2^{4+}$, $Fe(OH)_2^+$, $Fe(OH)_3$ et $Fe(OH)_4^-$, ne peut pas activer $S_2O_8^{2-}$ ou peroxymonosulfate (HSO_5-) aussi efficacement que Fe^{2+} libre (Liang et al. 2009) (Liu et al. 2019).

En outre, dans des conditions acides, la dégradation de $S_2O_8^{2-}$ en $SO_4^{\bullet-}$ peut être promu par les protons H^+ conformément aux équations IV.1 et IV.2 (Romero et al. 2010) :

$$S_2O_8^{2-} + H^+ \rightarrow HS_2O_8^- \qquad \text{(Eq. IV.1)}$$

$$HS_2O_8^- \rightarrow H^+ + SO_4^{\bullet-} + SO_4^{2-} \qquad \text{(Eq. IV.2)}$$

De plus, une condition extrêmement acide entraînerait la formation de $(Fe(H_2O))^{2+}$ (pH <2,5) et $Fe(OH)^{2+}$ (pH <3), ce qui peut également réduire la disponibilité des ions Fe^{2+} et par la suite entraver la performance de l'activation (Wang and Chu 2011) (Xiao et al. 2020).

Les conditions optimales appliquées dans le cas du système $S_2O_8^{2-}/Fe^{2+}$/UV-A ont permis de fixer les valeurs des paramètres comme suit : $[S_2O_8^{2-}]$ = 14000 mg.L^{-1} ; $[Fe^{2+}]$ = 1600 mg.L^{-1} et pH = 3 avec une durée de traitement sous irradiation UV-A d'une heure afin d'éviter l'inhibition de la production de radicaux sulfate. Ce procédé a montré sa grande efficacité dans l'élimination de la majorité des polluants du lixiviat étudié. Dans ces conditions le taux maximal de réduction de la DCO a atteint 70% et celui de l'indice de couleur 94%. Cependant, dans les mêmes conditions optimales, le procédé $S_2O_8^{2-}/Fe^{2+}$ a permis d'enregistrer 59% d'élimination de la DCO. L'association de l'irradiation UV-A au système $S_2O_8^{2-}/Fe^{2+}$ a amélioré de 10% la performance du système en termes d'abattement de la DCO. Ces résultats présentés dans cette partie de l'étude sont prometteurs montrant ainsi que ce procédé d'abattement constitue une alternative fiable pour maximiser les performances du traitement en testant d'autres activateurs du persulfate ou en couplant ce processus avec d'autres traitements compte tenu de la composition complexe du lixiviat de la décharge due à ses composés réfractaires.

Enfin, le système $S_2O_8^{2-}/Fe^{2+}$/UV pourrait être considéré comme un nouveau procédé compétitif et efficace de traitement des lixiviats au Maroc en comparaison avec d'autres procédés de traitement précédemment étudiés.

Conclusion

L'objectif principal de tout traitement étudié du lixiviat stabilisé de la décharge publique contrôlée de la ville de Fès vise une meilleure réduction de la charge polluante de cet effluent. Pour atteindre cet objectif, des expériences ont été menées pour définir les conditions optimales du traitement en fixant les valeurs de tous les paramètres physico-chimiques affectant les rendements d'élimination des polluants. Dans ce chapitre, nous avons présenté les résultats de l'étude à la suite de l'application des procédés Fenton, photo-Fenton, de l'optimisation du procédé Fenton par le plan de surface de réponse Box-Behnken et de l'oxydation avancée aux radicaux de sulfate. Les résultats obtenus ont montré que les évolutions des rendements d'abattement des polluants dépendent fortement du type de procédé appliqué. Les principaux résultats évoqués se présentent comme suit :

- Procédé Fenton et photo-Fenton :

- Le traitement par photolyse (UV-A) nécessite une longue durée d'irradiation et mène à des rendements de réduction de la DCO faibles (< 13 %) ;

- Le système (UV-A/H_2O_2) implique des pourcentages de réduction de 32 % pour la DCO et 60 % pour l'intensité de la couleur ;

- Le procédé Fenton montre une efficacité de 58% d'abattement de la DCO ;

- Le procédé photo-Fenton s'affiche comme le meilleur traitement qui combine l'action du fer (II) comme catalyseur, le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 sous l'irradiation UV-A avec un taux d'abattement de la DCO de 84 % ($Fe^{2+}/H_2O_2/UV\text{-}A > Fe^{2+}/H_2O_2 > H_2O_2/UV\text{-}A > UV\text{-}A$).

Des essais d'optimisation du traitement par photo-Fenton ont permis de fixer les paramètres suivants : $[Fe^{2+}] = 2000\ mg.L^{-1}$; $[H_2O_2] = 7285\ mg.L^{-1}$ conduisant à 81% de réduction de la DCO à la fin du traitement.

- Optimisation du procédé Fenton par le plan de surface de réponse Box-Behnken :

- Les résultats de l'analyse des variances (ANOVA) montrent que le modèle reliant les deux réponses (abattement de DCO et de couleur) et les variables a été bien validé, et que les deux réponses sont significativement affectées par le pH et la concentration de Fe^{2+}.

- Les analyses statistiques indiquent que les conditions optimales sont : pH = 2.8, $[Fe^{2+}] = 1621\ mg.L^{-1}$ et $[H_2O_2] = 2500\ mg.L^{-1}$ et permettent d'obtenir les efficacités maximales de 85% de DCO et 96% de la couleur.

- Procédé d'oxydation avancée par les radicaux sulfate :

- L'efficacité du système étudié en termes d'abattement de la DCO semble être influencée par différents paramètres comme la concentration du persulfate, la teneur en ions ferreux, la présence ou l'absence du rayonnement lumineux UV-A et le temps de la réaction.

- Les conditions optimales ont été définies comme suit : $[S_2O_8^{2-}] = 14000\ mg.L^{-1}$; $[Fe^{2+}] = 1600\ mg.L^{-1}$, pH = 3 et temps de réaction = 1 h et les différents systèmes de traitement ont été classés dans cet ordre : $S_2O_8^{2-}/Fe^{2+}/UV\text{-}A > S_2O_8^{2-}/Fe^{2+} > Fe^{2+}/UV\text{-}A > S_2O_8^{2-}/UV > Fe^{2+} > S_2O_8^{2-} > UV\text{-}A$ pour l'élimination de la DCO et $S_2O_8^{2-}/Fe^{2+}/UV\text{-}A > S_2O_8^{2-}/Fe^{2+} > S_2O_8^{2-}/UV > S_2O_8^{2-} > Fe^{2+} > Fe^{2+}/UV\text{-}A > UV\text{-}A$ pour la réduction de la couleur. Les rendements optimums de réduction de DCO sont de 70 et 59% respectivement pour les systèmes : $S_2O_8^{2-}/Fe^{2+}/UV\text{-}A$ et $S_2O_8^{2-}/Fe^{2+}$.

- Les performances prometteuses du système $S_2O_8^{2-}/Fe^{2+}$/UV-A vis-à-vis de la réduction de DCO et de la couleur nous offre la perspective de tester d'autres agents activateurs de persulfate par combinaison avec d'autres systèmes de traitement.
- Le système $S_2O_8^{2-}/Fe^{2+}$/UV-A est expérimentalement prouvé comme alternative prometteuse et compétitive envers l'élimination des charges polluantes du lixiviat des décharges publiques au Maroc par comparaison aux procédés de traitement classiquement utilisés.

PAPER • OPEN ACCESS

Treatment of landfill leachate from Fez city (Morocco) using Fenton and photo-Fenton processes

To cite this article: I El Mrabet *et al* 2018 *IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci.* **161** 012025

View the article online for updates and enhancements.

Related content

- Treatment of landfill leachate using an up-flow anaerobic sludge semi-fixed filter
J Hua, S Y Bai, Z Y Li et al.
- Optimization of electrocoagulation process for the treatment of landfill leachate
N. Huda, A. A. Raman and S. Ramesh
- Effect of dilution and operating parameters on ammonia removal from scheduled waste landfill leachate in a lab-scale ammonia stripping reactor
N M L Hanira, C M Hasfalina, M Rashid et al.

IOP ebooks™

Bringing you innovative digital publishing with leading voices to create your essential collection of books in STEM research.

Start exploring the collection - download the first chapter of every title for free.

This content was downloaded from IP address 160.177.59.8 on 07/10/2018 at 19:59

IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science **161** (2018) 012025 doi:10.1088/1755-1315/161/1/012025

Treatment of landfill leachate from Fez city (Morocco) using Fenton and photo-Fenton processes

I El Mrabet[1], M Kachabi[1], M Nawdali[1], A Harrach[1], F Khalil[2], M Ijjaali[1], M Benzina[3] and H Zaitan[1,*]

[1]Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée, Faculté des Sciences et Techniques, Université Sidi Mohamed BenAbdellah. B.P. 2202, Fès, Maroc
[2]Laboratoire de Chimie Appliquée, Faculté des Sciences et Techniques, Université Sidi Mohamed BenAbdellah. B.P. 2202, Fès, Maroc
[3]Laboratoire Eau Environnement Energie, Ecole Nationale d'Ingénieurs de Sfax, B.P. 1173, Route de Soukra, 3038 Sfax, Tunisie

[*]Email: hicham.zaitan@usmba.ac.ma

Abstract. In the present work, the treatment of a leachate from Fez city urban sanitary landfill (Morocco) was evaluated using different advanced oxidation processes (AOPs), such as, Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2), photo-Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2/UV-A), UV-A and UV-A/H_2O_2. The leachate was characterized by high chemical oxygen demand (COD), low biodegradability and intense dark color. The treatment efficiency was evaluated as a function of different operation variables ([H_2O_2], [Fe^{2+}], UV-A irradiance), resulting in COD removals between 30% and 77%. Removal efficiencies decreased in the following order: photo-Fenton> Fenton> UV-A/H_2O_2> UV-A.Thus, a detailed experimental analysis was carried out to analyze the effect of hydrogen peroxide and iron concentration in the photo-Fenton process. It was observed that: (a) COD removal ranged from 4% to 84% depending on the H_2O_2 dose, (b) COD removal increased by adding the H_2O_2 dose in multiple steps (84%) and (c) iron concentration corresponding to a Fe^{2+}/COD mass ratio = 0.35 was found to be the most favorable. At optimum conditions, COD removal was 70% and 84% for Fenton and photo–Fenton processes, respectively. In addition, the optimum contact time for both processes was 1 hr. Finally, the results of this study showed that the Fenton and photo-Fenton process is capable of achieving high levels of COD removal.

1. Introduction

Landfill of Fez (Morocco) receives a large urban and industrial waste amount (about 800 tons per day), generating high volume of leachates (around 400-450 m^3 per day). Landfill leachate is considered a potential contamination source of water resources, as they may percolate through soils and subsoils, causing serious environmental damage if they are discharged without any kind of treatment [1]. The leachate contains large quantities of organic compounds, heavy metals, a complex variety of materials, and many other hazardous chemicals. The composition and concentration of such effluents is variable,

Content from this work may be used under the terms of the Creative Commons Attribution 3.0 licence. Any further distribution of this work must maintain attribution to the author(s) and the title of the work, journal citation and DOI.
Published under licence by IOP Publishing Ltd

depending on the type of deposited waste, the origin and composition of the wastes, and the structure, management and age of the landfill.
Additionally, leachate may cause malodors and aerosols, though these effects tend to be temporary and local. Therefore, it becomes necessary to treat landfill leachate and remove pollutants before it is discharged into water resources and land.
Various treatment technologies based on biological treatment, physical-chemical process such as chemical precipitation, coagulation–precipitation, ultrafiltration and reverse osmosis have been applied successfully for the treatment of landfill leachates [2-6]. On the other hand, combined processes including two or three physical–chemical methods have been widely used including ozonation-activated carbon adsorption [7-8], coagulation–ozonation [9], and precipitation–reverse osmosis [10].
Recently, conventional, Fenton and photo-Fenton processes have been investigated for landfill leachate treatment. In the Fenton process, hydrogen peroxide is added to wastewater in presence of ferrous salt, generating a large amount of free radicals such as "hydroxyl" (•OH) which can remove both organic and oxidizable inorganic components due to their ability to change in the chemical structure of the pollutants.

This work presents a study of the remediation of a mature landfill leachate applying several AOPs which include H_2O_2, Fe^{2+}, UV-A radiation and their combination.

This study aims (a) to characterise the leachates of Fez landfill and (b) to examine the efficiency of different advanced oxidation processes (AOPs), such as, Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2), photo-Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2/UV-A), UV-A and UV-A/H_2O_2 in terms of the removal of COD and colour.

2. Materials and methods

2.1. *Materials*

Leachate samples were collected from a municipal landfill in Sidi Hrazem, located at 11 km from the city of Fez, Morocco (Figure. 1). This site (about 100 ha) has been in activity since 2004, receiving approximately 365 000 ton household wastes per year from different areas of Fez and generates about 350–450 m^3 leachate per day. Raw leachate samples were collected in 25 L plastic containers directly from the landfill site. Then, samples were transported to the laboratory and preserved in a refrigerator at 4 °C in the dark in order to minimise leachate decomposition due to microbial activity.



Figure 1. Leachate from the urban sanitary landfill of Fez city (Morocco).

The materials used in the experiments were $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ as source of catalyst, H_2SO_4 96% and NaOH 5 M to adjust pH value and (H_2O_2, 30% (w/w)) as oxidant reagent. All reagents used were analytical grade a, except as noted.

2.2. *Fenton's and Photo-fenton Reaction*

All tests were carried out at ambient temperature in batch mode according to the following sequential steps. Initially, the leachate to be treated with a volume of 200 mL was introduced into a pyrex reactor and magnetically stirred; pH was adjusted to fixed value (3) by adding H_2SO_4 (0.1N). Then, mass of ferrous sulfate was added and the solution was stirred for 5 min using a magnetic plate to obtained a homogeneous solution. This was followed by the addition of oxidant solution (H_2O_2) under vigorous stirring to start Fenton reaction. This moment was considered to be the starting point (t_0) of the dark (no radiation) reaction. The reaction mixture was kept away from any light source for the entire duration of each experimental run. Afterwards, the samples (5 mL) were withdrawn every 5 min during the initial 15 min of the reaction and every 15 min during the following 120 min. The sample was centrifuged for 5 min at 2000 rpm to collect the supernatant for the analysis of COD and the UV_{254nm}. Once each sample was obtained, the reaction was followed until COD analysis showed no significant further variation in concentration or until the 60 min reaction time was completed. These experiments were repeated using different ratios of H_2O_2/COD and H_2O_2/Fe^{2+} values.

When applying the photo-Fenton process, all experimental procedures were the same except that a UV-A lamp of three (20 W, 365 nm) was used. Effluents collected were irradiated with the tubular-shaped photoreactor. Photoreactor (See Figure 2) consists of a three UV lamp located vertically at a distance of about 10 cm from the preserved leachate sample in a Pyrex glass reactor. The working volume of the sample was 0.1 L exposed to UV lamps. The entire assembly was placed in an aluminum cylinder to reflect any UV-A light dispersed in the photoreactor) on a magnetic stirrer to maintain a uniform concentration. The system was continuously cooled with a permanent fan maintained at a very proximal distance from the reactor.

Hydrogen peroxide was added as the lamp was turned on, and this moment was considered to be the start of the degradation process. The effect of different ratios of H_2O_2/COD and H_2O_2/Fe^{2+} values were also tested for the Photo-Fenton reaction. Samples were taken at regular time intervals, centrifuged at 2000 rpm for 5 min to remove suspended solids and analyzed by UV–visible spectrophotometer and analysis and COD measured.

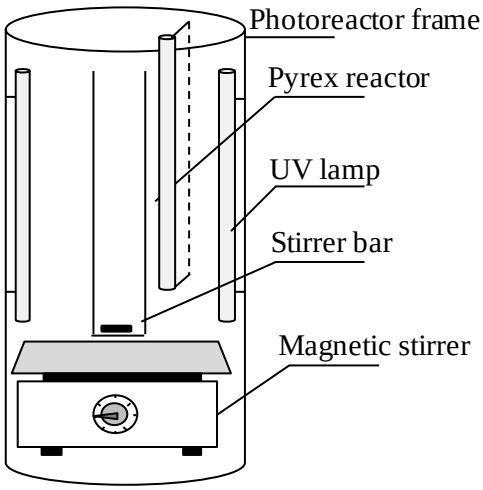


Figure 2. Schematics of photoreactor with suspended UV lamp

2.3. *Analytical determinations*

Leachate samples were characterised before and after the Fenton and Photofenton treatment. Physical-chemical parameters such as pH, conductivity, turbidity, apparent color at 465nm were measured using respectively a pHmeter (JENCO – Electrocinics LTD), a conductivity meter (WTW

inoLab, Cond Level 1), a turbidimeter HI 88713 - ISO HANNA-Instruments and a spectrophotometer (VWR UV-6300PC), after calibration with standard solutions. Chemical oxygen demand (COD), biological oxygen demand (BOD_5), total suspended solids (TSS), nitrate, nitrite, sulfate were quantified according to the Standard Methods for Water and Wastewater Examination [11]. Colour number (CN) was determined using the method described by Tizaoui et al. [12].
UV–visible absorption measurements were performed using a spectrophotometer VWR UV-6300PC. Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy analysis ICP-AES (Activa, Jobinyvon) was used to quantify the concentration of metals after samples were filtered through 0.45 μmfilter. Chloride was quantified by the Mohr method. The COD removal efficiencies were obtained using the following equation:

$$\text{Removal}\,(\%) = \frac{(C_i - C_f)}{C_i} \times 100 \quad (1)$$

Where C_i and C_f refer to the initial and final COD concentrations in leachate.

3. Results and discussion

3.1. *Landfill leachate*

The main chemical-physical characteristics of the sanitary landfill leachate are summarized in Table 1.

Table 1: Characterisation of Fez landfill leachate

Parameters	Value
Conductivity (mS cm^{-1})	28
T (°C)	24
pH	8
TSS (mg. L^{-1})	15775
Turbidity (NTU)	248
COD (mg. L^{-1})	5653
BOD_5 (mg. L^{-1})	600
BOD_5/COD	0.1
Colour Number	2.22
TA (mg. L^{-1})	0
TAC (mg. L^{-1})	406.7
SO_4^{2-} (mg. L^{-1})	140
NO_3^- (mg. L^{-1})	6.58
NO_2^- (mg. L^{-1})	6.56
Cl^- (mg. L^{-1})	7100
SO_4^{2-} (mg. L^{-1})	140
Cr^{3+} (mg. L^{-1})	1.74
Cu^{2+} (mg. L^{-1})	0.05
Fe^{2+} (mg. L^{-1})	1.83
Mn^{2+} (mg. L^{-1})	0.043
Zn^{2+} (mg. L^{-1})	0.2
Pb^{2+} (mg. L^{-1})	<0.01

The dark colour of the liquid is related to the high values of COD (5653 mgO_2. l^{-1}), BOD_5 (600 $mgO_2.l^{-1}$) and to the high turbidity content (248 NTU), being all these parameters higher than the values of the Morocco Reject Requirements. The high concentration of COD is due to the presence of different kinds of dissolved organic matter. Another relevant point is the high conductivity (28 mS. cm^{-1}) that could be related to the high salinity value, principally due to the amount of chlorides (7100

mg L^{-1}), nitrates (6.58 mg. L^{-1}), nitrites (6.56 mg. l^{-1}) and sulfates (140 mg. l^{-1}). The BOD_5/COD ratio is close to 0.1 with a pH of 8, indicating that this leachate may be defined as stabilised leachate and difficult to further biodegradation. In addition, the landfill leachate contains Cr, Cu, Fe, Mn and Zn with concentration of 1.74, 0.05, 1.83, 0.043 and 0.2 mg. L^{-1} respectively. The total suspended solids are of the order of 15.77 $g.L^{-1}$.

3.2. *COD removal*

UV photolysis without addition of any catalyst or oxidant reagent showed very low degradation efficiency (<4%) so it is not a suitable treatment. This could be attributed to the low transmittance in the landfill leachate as indicated by the presence of turbidity and deep black colour. When the oxidation was carried out using only H_2O_2 oxidant reagent, the reduction of organic compounds concentration expressed as COD was less than 14% after 1 h of treatment (Table 2, Figure. 3).

Table 2: COD reductions achieved in the leachate treatment

AOP	H_2O_2 (mg. l^{-1})	Catalyst (mg. l^{-1})	COD Removal (%)
H_2O_2	2500	0	14
Photolysis UV	0	0	2
H_2O_2	10000	0	4
UV/H_2O_2	2500	0	32
UV/H_2O_2	10000	0	11
Fenton Fe^{2+}/H_2O_2	2500	2000	58
Fenton Fe^{2+}/H_2O_2	10000	2000	70
Photo-Fenton (UV/Fe^{2+}/H_2O_2)	2500	2000	75
Photo-Fenton UV/Fe^{2+}/H_2O_2	10000	2000	84

The combination of UV radiation and hydrogen peroxide (UV/H_2O_2) enhanced the oxidation of organic compounds compared to direct UV photolysis through the formation of hydroxyl radicals.
Two different concentrations of H_2O_2 were added in the presence of UV-A. Experiments using 2500 mg. L^{-1} and 10000 mg. L^{-1} H_2O_2 (H_2O_2/COD mass ratios = 0.37– 1.48) were carried out achieving COD reductions of 32% and 11% respectively (Table 2). These results showed that the photochemical oxidation enhanced the organic matter removal, although the results should be improved to obtain a cleaner effluent before discharge. Possibly the intensive colour of the solution inhibited light transmittance and H_2O_2 photolysis was not effective enough.

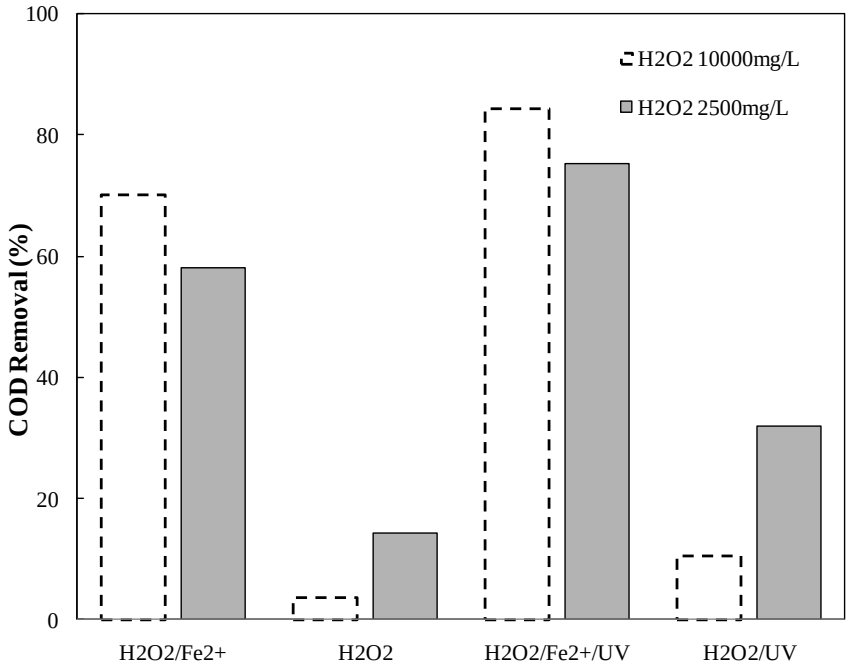


Figure 3. COD removal in the different AOPs (H_2O_2 = 2500 mg. l^{-1}, H_2O_2 = 10000 mg. l^{-1}, Fe^{2+} = 2000 mg. l^{-1}, oxidation time = 60 min).

Fenton oxidation experiments (Fe^{2+}/H_2O_2), with a residence time of 60 min and pH=3 using a fixed concentration of Fe^{2+} of 2000 mg. L^{-1} resulted in 58% of organic matter decrease, expressed as COD, using 2500 mg. L^{-1} H_2O_2. Increasing the hydrogen peroxide concentration up to 10000 mg. l^{-1}, lead to better results (70%).

The degradation efficiency of the oxidation process could be accelerated including UV radiation in the Fenton process. This alternative ($UV/Fe^{2+}/H_2O_2$) is known as photo-Fenton. UV-A radiation leads to faster regeneration of Fe^{2+} ions in the solution.

Fe^{3+} complexes are photoreactive and its photolysis generates Fe^{2+} ions in acidic conditions [13]. Photo-Fenton experiments led to the maximum reduction of COD. A 75% of COD removal was obtained using 2500 mg. l^{-1} of H_2O_2. This percentage increased to 84% when the higher hydrogen peroxide concentration (10000 mg. L^{-1}) was used.

The results showed a high percentage of colour removal in all conditions (>90%). So, in the final solutions, colour was almost negligible. This change in colouration was probably due to changes in the nature of the compounds present in the leachate solution. AOPs were able to degrade aromatic or polymeric organic compounds, which were the main compounds responsible for colour, in much simple compounds. It is important to remark that the UV/H_2O_2 process achieved 60 % colour reduction just in one step as in this AOP sludge was not generated.

These results attest the efficiency of the photo-Fenton oxidation process due to the higher production of hydroxyl radicals, comparing to the Fenton process or UV/H_2O_2, as result of the combination of H_2O_2 and a metallic catalyst in presence of UV radiation.

The efficiency order of the applied advanced oxidation processes in this work regarding COD reduction was: photo-Fenton > Fenton > $UV\text{-}A/H_2O_2$ >UV-A.

3.2.1. Effect of hydrogen peroxide concentration

Hydrogen peroxide dose is the key factor in Fenton and Photo-Fenton process. The theoretical mass ratio of removable COD to that of H_2O_2 is 470.6/1000; that is 1000 mg. l^{-1} H_2O_2 theoretically removes 470.6 mg. l^{-1} COD by oxidation [14]. In this study different initial concentrations ranging from 2500 mg.L^{-1} to 19000 mg L^{-1} (H_2O_2/COD mass ratios= 0.44 to 3.22), were investigated in order to determine the optimum ratio for the treatment of initial COD leachate. pH was kept at 3 and constant Fe^{2+} dosage of 2000 mg.L^{-1} (H_2O_2/Fe^{2+}mass ratio = 0.35),. Aliquot of the sample was taken regularly from the reaction in order to determine the residual COD.

Fig. 3 shows the effect of initial H_2O_2 concentration on the final COD removal efficiency. It was observed that COD removal increased from 55% to 82% when H_2O_2 dosage increased up to 18214 mg.L^{-1}. This may be due to the fact that increased H_2O_2 dosage produces more $^{\cdot}OH$ radicals leading to higher substrate degradation [14]. H_2O_2 dosage from 7285 mg. L^{-1} to 18214 mg.L^{-1} did not enhance significantly the yield of the process. This may be due to scavenging of •OH radicals by H_2O_2 as in the following reaction [15].

$$^{\cdot}OH + H_2O_2 \rightarrow HO^{\cdot}_2 + H_2O$$

This reaction leads to the production of hydroperoxyl radical ($HO^{\cdot}_2$), a species with much weaker oxidizing power compared to $^{\cdot}OH$ radical [16]. Besides, an excess amount of H_2O_2 can cause the auto decomposition of H_2O_2 to water and oxygen, and the recombination of $^{\cdot}OH$ radicals as in the following reactions [17], thereby decreasing the concentration of $^{\cdot}OH$ radicals and reducing degradation efficiency.

$$2\ H_2O_2 \rightarrow 2\ H_2O + O_2$$
$$^{\cdot}OH + {}^{\cdot}OH \rightarrow H_2O_2$$

The optimal concentrationof H_2O_2 was obtained as 7285 mg. l^{-1} for the Fenton process, and photoFenton processes. Thus a concentration of H_2O_2 of 7285 mg. l^{-1} was selected in further experiments.

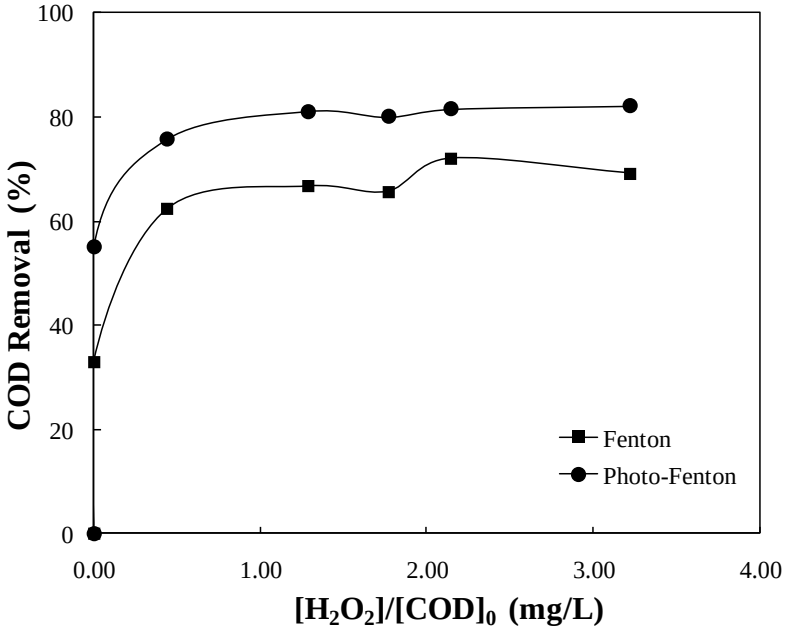


Figure 4. Effect of H_2O_2 concentration on %COD removal by Fenton and Photo-Fenton reaction ($[COD]_0$= 5653 $mgO_2.L^{-1}$, $[Fe^{2+}]$= 2000 mg.L^{-1}, pH= 3 and H_2O_2/COD mass ratios= 0.44 to 3.22).

3.2.2. Effect of Fe^{2+} concentration

In order to investigate the effect of ferrous ion concentration on Fenton and Photo-Fenton treatment of leachate of COD_0= 5653 mgO_2/L, H_2O_2 concentration was kept constant at 7285 mg. l^{-1} (H_2O_2/COD weight ratio = 1.29) and pH= 3, while ferrous ion concentration has been changed from 200 to 3000 mgO_2/L which corresponds to Fe^{2+}/ COD mass rations 0.04 and 0.53, respectively.
Fig. 4 shows the effect of initial Fe^{2+} concentration on the final COD removal efficiency.

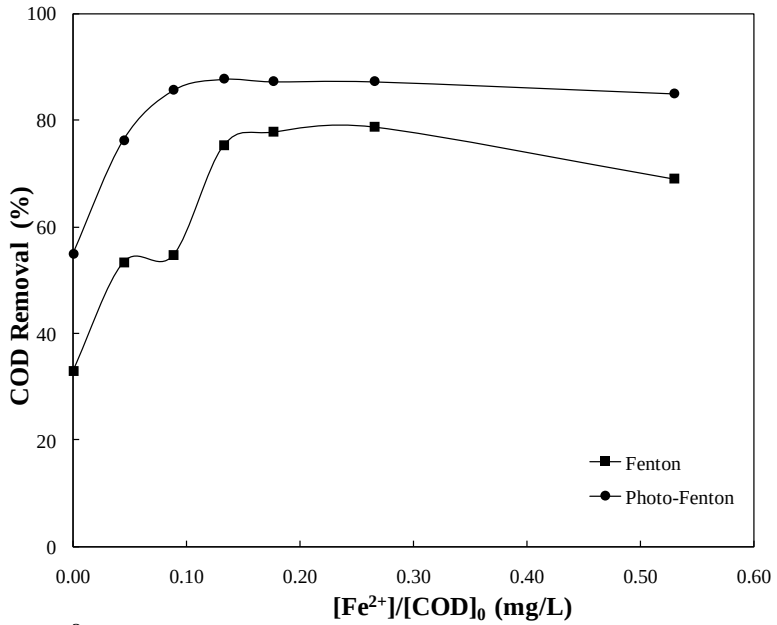


Figure 5. Effect of Fe^{2+} concentration on %COD removal by Fenton and Photo-Fenton reaction ($[COD]_0$= 5653 mgO_2/L, $[H_2O_2]$= 7285 $mg.L^{-1}$, pH= 3 and Fe^{2+}]/COD mass ratios= 0.04 to 0.53).
Fig. 4 shows that an increase in Fe^{2+}/COD ratio over 0.13 did not lead to a significant improvement of final COD removals. Increasing Fe^{2+}/COD ratio above 0.33 did not enhance the efficiency or rate of the oxidation process. Moreover, when higher Fe^{2+}/COD mass ratios were used, several side reactions would occur decreasing the yield of the process [18-19]. The maximum COD reduction achieved in the Fenton and photo-Fenton processes were 78 and 87 respectively.

4. Conclusion

This study reports the comparison of advanced oxidation processes, photo-Fenton, Fenton and UV-A/ H_2O_2, for removal of landfill leachates. UV photolysis required high time of irradiation and it did not result in a satisfactory COD removal (<13%). UV/H_2O_2 treatment increased considerably the reduction achieved by UV light alone (32%) and 60 % of colour removal was obtained. With Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2) process, result is were obtained with final COD reduction of 58%.
The photo-Fenton process (UV/Fe^{2+}/H_2O_2) was found to be the most efficient treatment, combining the use of iron as catalyst and hydrogen peroxide in presence of UV radiation, for reduction of COD (84%) in landfill leachates compared to the other processes investigated (UV/Fe^{2+}/H_2O_2 > Fe^{2+}/H_2O_2 > UV-A/ H_2O_2 > UV-A).
An additional experimental analysis was carried out to find the most favorable operation conditions in the photo-Fenton process. Dosing 7285 mg/LH_2O_2 and using 2000 mg/L Fe^{2+}leading to a 81% COD reduction at the end of the treatment process.

References

[1] Li W, Hua T, Zhou Q X, Zhang S G and Li F X 2010 *Desalination* **264** 56-62
[2] Kurniawan T A, Lo WH and Chan G Y S 2006 *J. Hazard. Mater*. **129** 80–100
[3] Chan G Y S, Chang J, Kurniawan T A, Fu C X, Jiang H and Je Y 2006 *Desalination* **202** 310–317
[4] Zin N S M, Abdul Aziz H, Adlan M N, Ariffin A, Yusoff MS and Dahlan I 2015 *Desal. Water Treat.* **54(11)** 2951–2958
[5] Tatsi A A, Zouboulis A I, Matis K A and Samaras P 2003 *Chemosphere* **53** (2003) 737–744
[6] Chaouki Z, El Mrabet I, Khalil F, Ijjaali M, Rafqah S, Anouar S, Nawdali M, Valdés H and Zaitan H 2017 *J. Mat. Environ. Sci*. **8(8)** 2781-2791
[7] Rivas F J, Beltran F, Gimeno O, Acedo B and Carvalho F 2003 *Water Res.,* **37** 4823–4834
[8] Chaouki Z, Khalil F, Ijjaali M, Valdés H, Rafqah S, Sarakha M and Zaitan H 2017 *Desal. Water Treat* **83** 262–271
[9] Monje-Ramirez I and Orta de Velasquez M T 2004 *Water Res*. **38** 2359–2367
[10] Renou S, Poulain S, Givaudan J G and Moulin P 2008 *J. Hazard. Mater.* **313** 9–22
[11] Standard methods for the examination of water and wastewater. Washington, DC: American Public Health Association (APHA), 2012.
[12] Tizaoui C, Bouselmi L, Mansouri L, Ghrabi A 2006 *J. Hazard. Mat*. **140** 316–324.
[13] Kavitha V and Palanivelu K 2004 *Chemosphere* **55** 1235–1243
[14] Deng Y and Englehardt J D 2006 *Wat. Res*. **40** 3683-3694
[15] Andreozzi R, Canterino M, Marotta R and Paxeus N 2005 *J. Hazard. Mater*. **122** 243-250.
[16] Ting W P, Lu MC and Huang Y H 2008 *J. Hazard. Mater.* **161** 1484-1490.
[17] Mandal T, Maity S, Dasgupta D and Datta S 2010 *Desalination* **250** 87-94
[18] Zhang H, Choi H J and Huang C P 2005 *J. Hazard. Mater*. **B125** 166–174.
[19] Lopez A, Pagano M, Volpe A and Di Pinto C 2004 *Chemosphere* **54** 1005–1010.

Acknowledgment

Authors are gratefully for the financial support provided from the Moroccan and Tunisian higher education ministries (Project 17/TM 12).

Accepté pour publication dans le journal "International Journal of Environmental Science and Technology" avec (In press, 2021)

Optimization of Fenton process operating conditions for the treatment of the landfill leachate of Fez city (Morocco)

I. El Mrabet[a*], B. Ihssane[b], H. Valdés[c] and H. Zaitan[a*]

[a]Processes, Materials and Environment Laboratory (LPME), Faculty of Science and Technology, Sidi Mohamed Ben Abdellah University, Fez, Morocco

[b]Laboratory of Applied Organic Chemistry (LAOC), Faculty of Science and Technology, Sidi Mohamed Ben Abdellah University, Fez, Morocco

[c]Laboratorio de Tecnologías Limpias, Universidad Católica de la Santísima Concepción, Concepción, Chile

Abstract

In this work, the landfill leachate of Fez city (Morocco) is characterized physical-chemically and the feasibility to apply a Fenton process is evaluated. A design of experiments (DoE) based on Box–Behnken combined with a response surface methodology was used to assess the effect of three operating variables (pH, Fe^{2+} and H_2O_2 dosages) on two target responses: COD and color removal. The results of the analysis of variances (ANOVA) demonstrate that both responses are significantly affected by Fe^{2+} dosage and pH. Statistical and graphical analyses show that maximum efficiencies of 85% and 96% are obtained in terms of COD and color removal, respectively; when operating conditions are set in pH=2.8, $[Fe^{2+}]$ =1621 $mg.L^{-1}$, and $[H_2O_2]$ = 2500 $mg.L^{-1}$.

Keywords: Advanced oxidation; Box–Behnken design; Fenton process; Landfill leachates; Surface response methodology.

*Corresponding authors:
Hicham Zaitan; Imane El Mrabet
Processes, Materials and Environment Laboratory (LPME), Faculty of Sciences and Technology, Sidi Mohamed Ben Abdellah University, B.P. 2202, Fez, Morocco
E-mail: hicham.zaitan@usmba.ac.ma; imane.elmrabet@usmba.ac.ma

1. Introduction

The generation of leachates is considered the major issue in municipal landfills. This blackish effluent is created due to the physical, chemical and biological degradation of deposited organic and inorganic wastes, promoted by rainwater percolation (Singh et al. 2013). Landfill leachate is mainly composed by a complex mixture of different types of pollutants that include organic matter, heavy metals, inorganic salts, bacteria and viruses (Mandal et al. 2019; Ramaswami et al. 2016; Oller et al. 2011), being a dangerous source of contamination for soil, ground water and surface waters. Thus, the search of an appropriate treatment process for each kind of leachate is compulsory in order to avoid any harmful impact on the environment.

In fact, many processes have been investigated for the treatment of different kinds of leachates in order to reduce their high pollutant loads. The applied treatment techniques are generally classified into two main categories, according to the age of the leachate. Thus, aerobic and anaerobic biological treatment methods are mainly applied for young and fresh samples; while physical-chemical treatment processes are more effective for old and stabilized leachate (Li et al. 2010; Kulikowska et al. 2018; De et al. 2019a). However, the combination of two or three processes of the same category or from both categories is used in many cases, in order to improve the biodegradability of leachate and to remove the totality of pollutants (Kattel et al. 2016; Silva et al. 2017; El Mrabet et al. 2020a).

Physical-chemical treatment processes of landfill leachates typically include chemical precipitation (Reynier et al. 2015), adsorption (Klauck et al. 2017), ion exchange (Zamri et al. 2017), reverse osmosis (Shah et al. 2017; Calabrò et al. 2018), coagulation–flocculation (Chaouki et al. 2017), electrocoagulation (Apaydin and Özkan 2020), membrane filtration (Peyravi et al. 2017; Cheng et al. 2018), and advanced oxidation processes (AOPs) (Poblete et al. 2017; Guvenc 2019; Karimipourfard et al. 2019; El Mrabet et al. 2020b). Among the AOPs, the Fenton process is known for its effectiveness in leachate depollution. In this process Fe^{2+} ions and hydrogen peroxide (H_2O_2) react under optimum pH values, generating hydroxyl radicals ($^{\cdot}OH$). The produced $^{\cdot}OH$ radicals are powerful oxidants and highly reactive in the transformation of organic compounds into CO_2 and H_2O (Cortez et al. 2011; Singh et al. 2013; Xu et al. 2017). However, the performance of this process is affected by water pH and also by the applied H_2O_2 and Fe^{2+} dosages. Therefore, controlling the effect of these parameters has been the subject of several studies and researches (He et al. 2015; Wang et al. 2016; El Mrabet et al. 2018; Colombo et al. 2019; Gu et al. 2020).

The Response Surface Methodology (RSM) has been widely used in the optimization of different treatment processes of effluents (Sharma et al. 2017; Varank et al. 2020). Indeed, RSM is a statistical technique applied to reduce the number of experiments, to optimize and to analyze the main parameters that affect a process efficiency, and to generate a mathematical model which describes the process behavior (Bas and Boyacı 2007; Ihssane et al. 2011; Duc 2014). Central composite, Doehlert, and Box–Behnken are three classes of design of experiments (DoE) used in RSM. Among them, Box–Behnken design is more advantageous because it is able to generate a DoE with few test runs, making the experimentation economically feasible and beneficial (Ihssane et al. 2011).

The main objective of this study was to evaluate the Fenton process performance for the treatment of the raw landfill leachate of the Fez city (Morocco). A Box-Behnken DoE combined with a RSM analysis was used in this work to determine the effect of three operating conditions such as pH and the dosages of H_2O_2, and Fe^{2+} on two target responses: COD and color removal.

2. Materials and methods

2.1. Sample collection and characterization methods

Landfill leachate sample was collected from the urban sanitary landfill of Fez city (Morocco), located 12 km from the city center. The collected leachate sample was stored into 25 L opaque polyethylene bottles, at 4°C in order to minimize chemical and biological reactions.

Leachate was physical-chemically characterized using standard techniques. The main measured parameters were: pH, temperature, electrical conductivity, turbidity, total suspended solids (TSS), chemical oxygen demand (COD), biological oxygen demand (BOD_5), chlorides (Cl^-), sulphates (SO_4^{2-}), nitrites (NO_2^-) and nitrates (NO_3^-). Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-AES) was also used to quantify the concentration of heavy metals. Additionally, UV-visible absorption measurements were investigated using an UV-visible spectrophotometer. Color number (CN) was determined using the method described by Tizaoui *et al*., 2006 (Tizaoui et al. 2007). CN relies on the measurement of the spectral absorption coefficient (SAC) in the visible range at three different wavelengths as indicated by Eq. (1):

$$CN = \frac{Abs^2_{436} + Abs^2_{525} + Abs^2_{620}}{Abs_{436} + Abs_{525} + Abs_{620}} \quad (1)$$

where Abs_{436}, Abs_{525} and Abs_{620} are the absorbance measurements corresponding to the wavelengths 436, 525 and 620 nm, respectively.

The values of COD and color removal were calculated taking into account the initial and final value of COD and color number, respectively. All analytical methods were performed in duplicate and results were presented as mean values.

2.2. Experimental procedures

All test treatments were conducted in a batch slurry reactor at ambient temperature. Mixing was provided by a magnetic stirring. The reactor was loaded with 20 mL of leachate. Then, initial pH of the effluent was adjusted to a target value using H_2SO_4 (5 M) or NaOH (5M). Afterwards, a certain amount of ferrous salt in the form of $FeSO_4.7H_2O$ was added to reach the required initial dosage of Fe^{2+} ions, followed by a specific volume of H_2O_2 to obtain the desired initial concentration of H_2O_2. The reaction mixture was kept under stirring for 1 h. After that, the whole volume was centrifuged for 5 min at 2000 rpm and the supernatant was used for COD and color analyses.

2.3. Experimental design and data analysis

The Box-Behnken DoE was used to investigate the effect of three parameters: $[H_2O_2]$, $[Fe^{2+}]$ and pH on two responses which are COD removal (Y_1) and color removal (Y_2), with the objective of maximizing both response values. According to preliminary tests, each factor was varied in the range: 2500-10000 $mg.L^{-1}$, 0-2000 $mg.L^{-1}$ and 2-7 for $[H_2O_2]$, $[Fe^{2+}]$ and pH, respectively. Experimental levels of the independent parameters are given in Table 1. Hence, JMP Trial software was used to process and design the experimental data.

Table 1 Parameters and levels used for Box-Behnken DoE

Parameters	Symbols	Levels		
		-1	0	+1
[H_2O_2**]** (mg.L^{-1})	X_1	2500	6250	10000
[Fe^{2+}**]** (mg.L^{-1})	X_2	0	1000	2000
pH	X_3	2	4.5	7

The following second-order multiple linear regression model is the most commonly used to correlate each response variable (Y) with the independent parameters (Xi, i=1, 2, 3):

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^{k} \beta_i X_i + \sum_{i=1}^{k} \beta_{ii} X_{ii}^2 + \sum_{i\leq 1}^{k} \beta_{ij} X_i X_j + \varepsilon \quad (2)$$

where Y is the measured response variable, β_0, β_i, β_{ii}, represent regression coefficients for the constant term, second order, and interaction effects, respectively. Xi and Xj are the coded independent studied parameters. k is the number of the optimized factors; and ε is the error associated to the experiments.

The test of analysis of variance (ANOVA) was applied to evaluate the fitted models. *F-value* was used to identify if the parameters explain adequately the variation in the data about its mean and if the models are highly significant. The quality of the fitted models and their prediction were evaluated by the determination coefficients (R^2 and adjusted R^2) (Ghafari et al. 2009; Abu Amr et al. 2014; Nam et al. 2018).

3. Results and discussion

3.1. Leachate characterization

Table 2 Physical-chemical characterization of the landfill leachate of Fez city and its comparison to Moroccan liquid discharges standards (MLDS, 2018)

Parameters	Values	MLDS
T (°C)	24	30
pH	8.01±0.05	5.5-9.5
Conductivity (µS.cm^{-2})	36900±50	2700
Turbidity (NTU)	155±0.1	--
TSS (mg.L^{-1})	15000±100	100
CN	3.68±0.02	--
COD (mg.L^{-1})	5198±100	500
BOD_5 (mg.L^{-1})	600±20	100
BOD_5/COD	0.12	--
Nitrate-N (mg.L^{-1})	7.8±0.5	--
Nitrite-N (mg.L^{-1})	7.4±0.5	--
Chloride (mg.L^{-1})	6500±0.5	3010
Sulfate(mg.L^{-1})	306.15±5	600
Cr (mg.L^{-1})	1.76±0.005	0.2
Fe (mg.L^{-1})	3.17±0.005	5
As (mg.L^{-1})	0.27±0.003	0,1
Ni (mg.L^{-1})	0.33±0.005	5
Cu (mg.L^{-1})	0.03±0.005	2

The physical-chemical parameters of the studied landfill leachate are presented in Table 2. As it can be seen the values of COD, BOD_5, conductivity, chloride, arsenic, and chromium exceed highly the liquid discharge levels of the Moroccan standards. Moreover, the values of pH (>7.5) and low biodegradability (BOD_5/COD ratio < 0.3) indicate that this leachate is stabilized, which means that physical-chemical processes are more favorable for its treatment (Ghafari et al. 2009; Antony et al. 2020).

3.2. Statistical analysis

The number of experiments used in this study was 15, calculated using the equation (3):

$$N = 2 \times k \times (k-1) + C_0 \quad (3)$$

where k=3 is the number of the studied factors and C_0 =3 is the number of central points. Thus, a matrix of 15 experiments was obtained by BBD and their corresponding observed response values are listed in Table 3.

Table 3 Experimental design and observed response values of COD and color removal using a BBD DoE with 15 runs, including 3 central points

Run	Factors			Observed response values	
	$[H_2O_2]$ (mg.L^{-1})	**$[Fe^{2+}]$ (mg.L^{-1})**	**pH**	**COD Removal (%)**	**Color Removal (%)**
1	6250	1000	4.5	71±3.6	90±4.5
2	6250	2000	7	54±2.7	68±3.4
3	10000	2000	4.5	84±4.2	79±4.0
4	2500	1000	2	74±3.7	82±4.1
5	10000	0	4.5	15±0.75	55±2.8
6	10000	1000	7	63±3.2	76±3.8
7	6250	2000	2	84±4.2	93±4.7
8	10000	1000	2	72±3.6	85±4.3
9	6250	1000	4.5	68±3.4	91±4.6
10	6250	1000	4.5	69±3.5	90±4.5
11	2500	0	4.5	20±1.0	36±0.4
12	2500	2000	4.5	78±3.9	87±4.4
13	2500	1000	7	66±3.3	76±3.8
14	6250	0	2	20±1.0	39±2.0
15	6250	0	7	11±0.6	23±1.2

Table 4 Analysis of variance of the adjusted regression models for COD and color removal

Source	**COD Removal**			**Color Removal**		
	DF	**MS**	**F**	**DF**	**MS**	**F**
Model	9	1064.03	47.22	9	771.57	23.35
Error	5	22.35		5	33.03	
P-value		0.0003***			0.0014**	
R^2		0.988			0.976	
Adjusted R^2		0.967			0.934	
Root Mean Square Error		4.746			5.747	
Mean of response		56.73			71.33	

Table 4 lists the ANOVA results used to validate the regression models. The corresponding *p-value* for COD removal and color removal are less than 0.001 and 0.01, respectively; indicating that both regression models are statistically significant. In addition, the determination coefficient values (R^2 and adjusted R^2) for both responses

are close to 1 (between 0.93 and 0.99), evidencing the good quality of the models to fit the experimental data and their capacity to predict both responses, when operating conditions related to pH level and dosages of Fe^{2+} and H_2O_2 are modified.

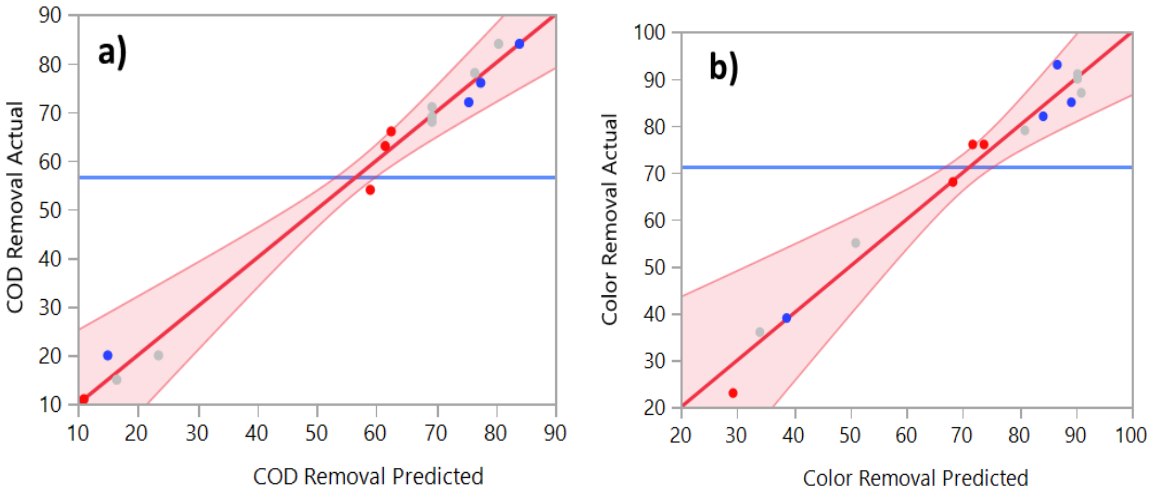


Fig. 1 Experimental vs. predicted values of (a) COD removal and (b) color removal

Fig. 1 displays the actual values of both responses as a function of the predicted ones. As it can be seen most of points lay on a straight line, indicating that experimental and predicted values for COD reduction and color removal are in good agreement. This is in accordance with the results shown in Table 4. Indeed, in an ideal case, all points of predicted vs. actual values lay on a line x=y when R^2=1 (Mohajeri et al. 2010; Zhang et al. 2011).

Table 5 Estimated values of the regression coefficients and their significance in the second-order multiple linear regression models for COD and color removal

Variable	COD Removal				Color Removal			
	Coefficient	Std Error	t ratio	p-value	Coefficient	Std Error	t ratio	p-value
Constant	69.33	2.740	25.30	**<0.0001*** **	90.33	3.318	27.22	**<0.0001*** **
[H_2O_2]	-0.75	1.678	-0.45	0.6737	1.75	2.032	0.86	0.4285
[Fe^{2+}]	29.25	1.678	17.43	**<.0001*** **	21.75	2.032	10.70	**0.0001*** **
pH	-7.25	1.678	-4.32	**0.0076** **	-7	2.032	-3.44	**0.0183* **
[H_2O_2]*[Fe^{2+}]	2.75	2.373	1.16	0.2989	-6.75	2.873	-2.35	0.0657
[H_2O_2]*pH	0.25	2.373	0.11	0.9202	-0.75	2.873	-0.26	0.8045
pH*[Fe^{2+}]	-5.25	2.373	-2.21	0.0779	-2.25	2.873	-0.78	0.4691
[H_2O_2]*H_2O_2]	3.45	2.470	1.40	0.2204	-1.04	2.991	-0.35	0.7418
[Fe^{2+}]*[Fe^{2+}]	-23.54	2.470	-9.53	**0.0002*** **	-25.04	2.991	-8.37	**0.0004*** **
pH*pH	-3.54	2.470	-1.43	0.2111	-9.54	2.991	-3.19	**0.0243* **

Thereafter, the significance of the coefficients in the second-order multiple linear regression models was evaluated using the Student's t-test, with a confidence level of 95% (see Table 5). Those coefficients with a *p-value* less than 0.05 that reveal the factors have a significant effect. Moreover, it has been indicated that the

larger the t ratio and the lower the *p-value*, the more significant is the corresponding parameter in the regression model (Yetilmezsoy and Saral 2007; Arunachalam and Gurusamy 2011).

Results show that the concentration of Fe^{2+} has the most significant effect on the COD elimination, followed by pH and the second order interaction of Fe^{2+} concentration. In the case of color removal, it was affected by the same factors, in addition to second order interaction effect of pH. Thus, Fe^{2+} dosage has a positive effect on the removal of COD and color, with high and positive t-ratios (17.43 for Y_1 and 10.70 for Y_2). The reduction in the values of COD and color of the landfill leachate are enhanced with the increase in the amount of Fe^{2+}, increasing ·OH production (Cao et al. 2014; Nakhate et al. 2018). However, the value of pH has a significant negative impact on both responses with t-ratio of -4.32 (Y_1) and -3.44 (Y_2), demonstrating that the treatment effectiveness diminishes with the raising of pH values. This is in accordance with previous researches, indicating that Fenton process is more favored in the acidic pH range (Erkan and Apaydin 2015; Duyar and Cirik 2016; Xu et al. 2017; El Mrabet et al. 2018).

Moreover, the effect of H_2O_2 dosage (1000-10000 $mg.L^{-1}$) is insignificant for both responses, with a lower negative impact on COD removal. Such results indicate that the increase in the amount of H_2O_2 from 1000 to 10000 $mg.L^{-1}$ is related to a slightly reduction in COD elimination. It is well known that ·OH radicals are consumed in secondary radical reactions when H_2O_2 is presented in excess, forming hydroperoxyl radicals ($HO_2^{\cdot}$) (Eq. 4) with low oxidation potential, or leading to the termination of radical reactions by the dimerization of ·OH radicals into water and oxygen (Eq. 5 and 6) (Neam et al. 2004; Zhong et al. 2012; Nakhate et al. 2018; GilPavas et al. 2017).

$$H_2O_2 + HO^{\cdot} \rightarrow HO_2^{\cdot} + H_2O \quad (4)$$

$$2HO^{\cdot} + 2HO^{\cdot} \rightarrow 2H_2O + O_2 \quad (5)$$

$$HO_2^{\cdot} + HO^{\cdot} \rightarrow H_2O + O_2 \quad (6)$$

The following second-order multiple linear regression equations summarize the most significant factors involved in the removal of COD and Color during the treatment of landfill leachate from Fez city (Morocco) using the Fenton process:

$$\text{COD removal (\%)} = 69.33 - 29.25\,[Fe^{2+}] - 7.25\,pH - 23.54\,[Fe^{2+}]^2 \quad (7)$$

$$\text{Color removal (\%)} = 90.33 + 21.75\,[Fe^{2+}] - 7\,pH - 25.04\,[Fe^{2+}]^2 - 9.54\,pH^2 \quad (8)$$

3.3. Simulation of the removal of COD and color of landfill leachate from Fez city using surface response methodology

Fig. 2 illustrates the desirability plots corresponding to the responses of COD and color removals. As it can be seen, the desirability reaches its maximal value (0.93) for a COD elimination of 85% and a color reduction of 96%, when H_2O_2 dosage is equal to 2500 mg. L^{-1}, Fe^{2+} concentration reaches 1620 mg. L^{-1} and pH attains a value of 2.8.

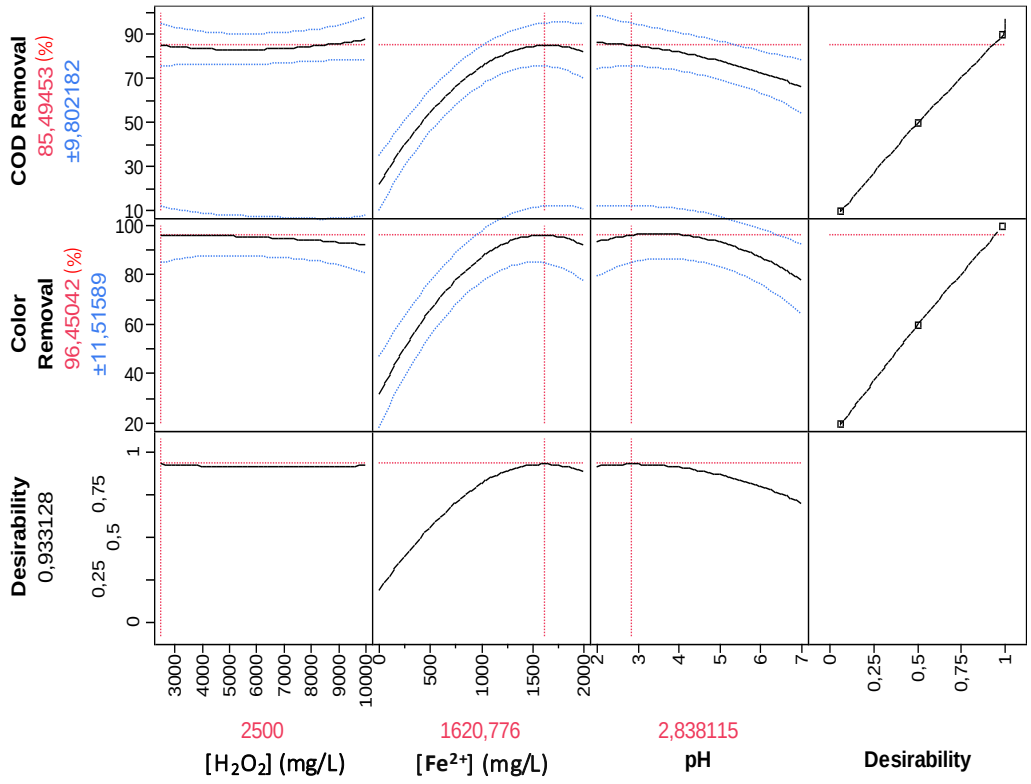


Fig. 2 Desirability plots of the responses (COD and color removal) after a Box–Behnken design of experiments.

Moreover, 3D response surface plots for the removal of COD and color are depicted in Figs. 2 and 3, respectively. Each plot presents the effect of two independent variables on a response. Most of the plots show clear peaks indicating the optimum area of the analyzed factors with a maximum response value.

Figs. 3-a and 4-a display the effect of $[Fe^{2+}]$ and $[H_2O_2]$ on both responses. Fig. 3-a indicates that an increase in the Fe^{2+} dosage from 0 to 2000 mg. L^{-1} enhances COD removal from 15% to 84%. Most of COD that can be removed (79 - 84%) is attained when a Fe^{2+} dosage in the range of 1300 - 2000 mg. L^{-1} is applied. Similar behavior is observed in the case of the color removal (Fig. 4-a), where most of the color is reduced (91% - 96%) when a Fe^{2+} dosage in the range of 1150 - 1600 mg. L^{-1} is used. These results are in correspondence to previous studies showing that high amount of Fe^{2+} increases the generation of OH radicals which leads to higher organic degradation (Cao et al. 2014; Nakhate et al. 2018). Besides, the variation H_2O_2 dosage in the range from 2500 to 10000 mg. L^{-1} shows to have an insignificant effect on COD and color removal. This could be explained by the fact that the lower level of H_2O_2 dosage evaluated here is still quite high. Smaller values should be fixed in order to illustrate a more significant variation.

The effect of initial pH and Fe^{2+} concentration on COD and color reduction is illustrated in Figs. 3-b and 4-b. A range of optimum variables, corresponding to maximum responses values are shown in both plots. Those areas are located in the acidic pH region and in range of high Fe^{2+} dosage for COD reduction of 81-86 % (Fig. 3-b) and color removal of 92-97% (Fig. 4-b). These results are in agreement with many studies that affirms that Fenton process is more effective at acidic pH values (Jung et al. 2009; Erkan and Apaydin 2015; Duyar and Cirik 2016; Xu et al. 2017).

Figs. 3-c and 4-c demonstrate the effect of pH and H_2O_2 dosage on COD and color elimination. It is observed that COD and color reduction are enhanced when pH values are decreased. Otherwise, H_2O_2 dosage shows to have a negligible influence, especially in the pH range between 4 and 7; however, it has a slight positive effect at acidic pH values. Thus, the maximum removal of COD (77-79%) is obtained in the range of the lower values of pH and H_2O_2 dosage (Fig. 3-c). Whereas, at the acidic pH region, the leachate discoloration is risen from 84% to 93% by increasing H_2O_2 doses from 2500 to 10000 mg. L^{-1} (Fig. 4-c).

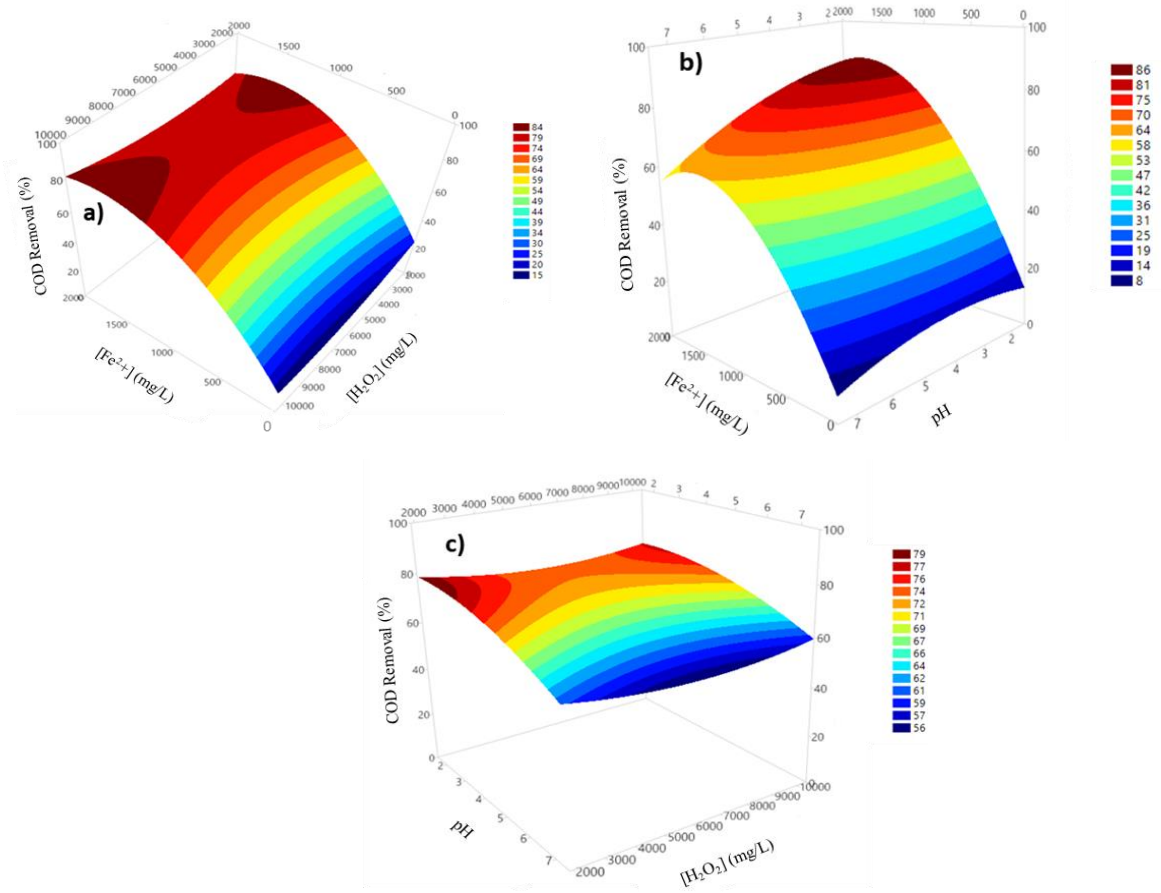
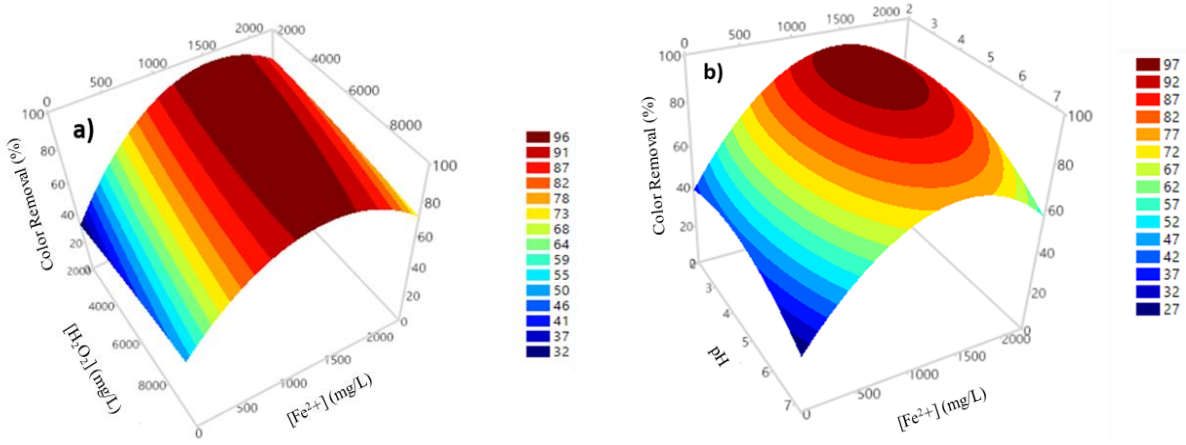


Fig. 3 Three-dimensional response surface plots for COD removal



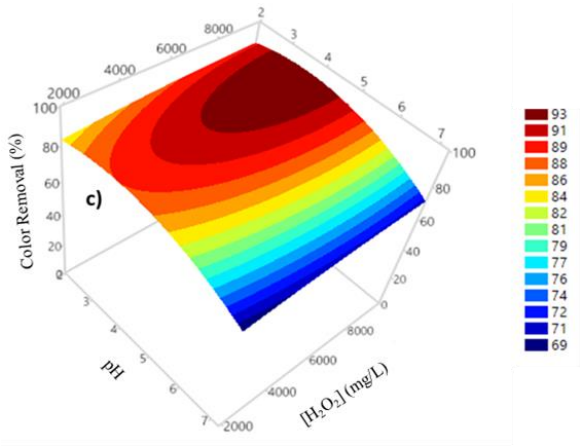


Fig. 4 Three-dimensional response surface plots for color removal

Fig. 5 illustrates contour profiles, representing the optimal area of pH values and Fe^{2+} dosages to achieve a high elimination of COD and color. The optimal intervals are obtained for a COD removal of 85% and color removal of 95% at a fixed H_2O_2 concentration of 2500 mg. L^{-1}. These results are in accordance with those previous shown by the 3D surface response and desirability plots.

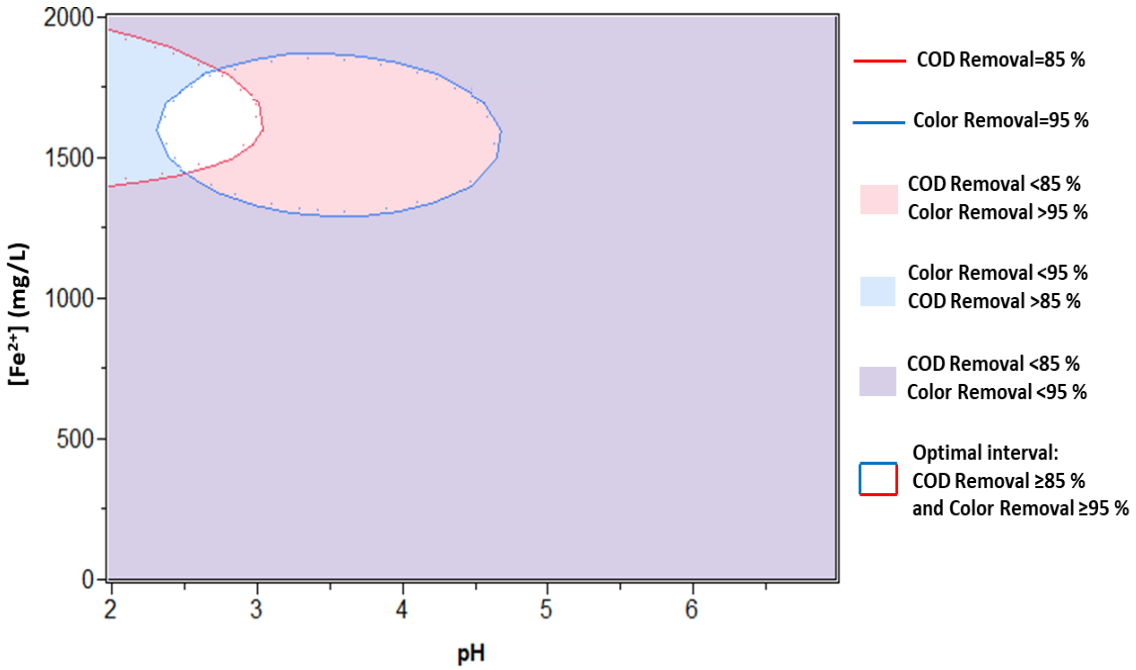


Fig. 5 Contour profile of COD and color removal as a function of Fe^{2+} dosage and pH values, using a H_2O_2 dosage of 2500 mg. L^{-1}

3.4. Treatment efficiency under the optimized parameters and comparison with values reported in literature

The previous optimization studies show that the optimal operating conditions to perform a Fenton treatment to the landfill leachate of Fez city with the maximum values of COD and color removal are obtained at pH 2.84, using Fe^{2+} and H_2O_2 with dosages of 1621 mg. L^{-1} and 2500 mg. L^{-1}, respectively. In order to confirm such results, experimental control points were carried out at these optimal parameters and results are given in Table 6.

As it can be seen, the observed response values obtained by the verification tests are 83 % and 95% for COD and color removal, respectively. These experimental results are very close to the predicted ones, which contribute to the validation of the obtained regression models.

Table 6 Predicted and experimental values of COD and color removal under optimal conditions

Optimal parameters values	COD Removal (%)		Color Removal (%)	
	Predicted	**Observed**	**Predicted**	**Observed**
$[Fe^{2+}]$= 1621 $mg.L^{-1}$ $[H_2O_2]$= 2500 $mg.L^{-1}$ pH= 2.84	85.5±4.3	83±4.2	96.5±4.8	95±4.8

Fig. 6 depicts UV-visible spectra of raw and treated leachate samples. Indeed, the difference between the UV-vis spectra of the effluents before and after a specific treatment is normally used as an indicator of the efficiency of the applied process (Liu et al. 2015; Thomas and Causse 2017). In addition, high absorbance values have been correlated to the amount of dissolved COD; specially in the range 250-300 nm have been connected to presence of aromatic organic compounds (Thomas et al. 2007; Thomas et al. 2017). Results show that the absorbance values significantly decreased after the applied Fenton treatment at optimized conditions. The inserted imagines indicate a clear discoloration of the treated leachate compared to the raw one with have a blackish color. Such experimental evidences are in agreement with those removal values of COD and color mentioned before (see Table 6), which demonstrate the high efficiency of Fenton process for the degradation of the majority of organic compounds present in the landfill leachate.

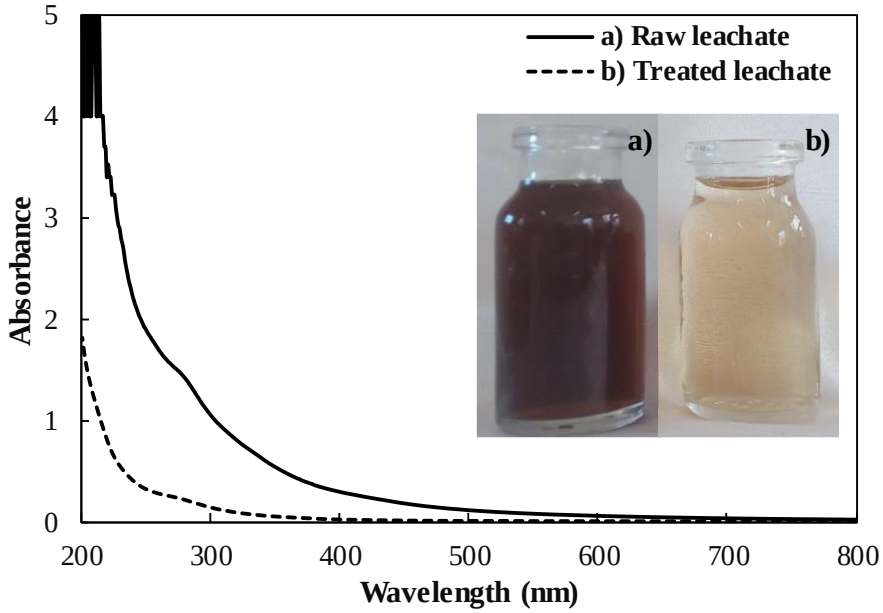


Fig. 6 UV-visible spectra and pictures of (a) raw and (b) treated leachate under optimal operating conditions (dilution (x20)

Table 7 provides a brief comparison of the COD removal efficiency and operating conditions obtained in this work to some others reported in the literature after the application of the Fenton process for the treatment of

landfill leachates in different countries. High values of COD removals are generally achieved (>60%). It can be seen that the results obtained in this work are within the higher efficiency reported values in term of COD removal and with relatively low amount of consumed reagents. A large variety of values is noticed in terms of the applied H_2O_2 and Fe^{2+} dosages, which could be explained by the diverse composition of the treated leachates. It is well know that the leachate composition of landfills varies for each country and can be even different for cities of the same country. The composition of landfill leachates depends of key factors such as: public habits, local climate, industrialization degree, the nature of the wasted solids, being also affected by different landfilling and operating conditions, among other factors (Raghab et al. 2013; Cerminara and Cossu 2018; Youcai 2018).

Table 7 Comparison of the COD removal efficiency obtained in this work after application of the Fenton process to some other reported values for the treatment of landfill leachates in different countries

Effluent	pH	H_2O_2 dosage ($mg.L^{-1}$)	Fe^{2+} dosage ($mg.L^{-1}$)	COD Removal (%)	Reference
Stabilized landfill leachate (Morocco)	2.8±0.1	2500±125	1621±81	85.5±4.3	The present study
Pretreated landfill by air stripping (India)	3	1802	1506	67.7	(De et al. 2019b)
Stabilized landfill leachate (China)	7	20400	168000	85	(Chen et al. 2014)
Stabilized landfill leachate (Slovenia)	2.5	452200	16800	80	(Žgajnar Gotvajn et al. 2011)
Stabilized landfill leachate (Algeria)	2.5	4000	1000	64.18	(Boumechhour et al. 2013)
Semi-aerobic landfill leachate (China)	3	13600	2000	93	(Zhao et al. 2020)
Landfill leachate (China)	3	18190	9987	78.9	(Teng et al. 2020)
Pre-coagulated landfill leachate (China)	2	34000	980	69.6	(Xu et al. 2017)

3.5. Preliminary cost analysis

A preliminary estimation of the operational costs during the application of Fenton process for the treatment of leachate from Fez city (Morocco) was made based on the consumption of the reagents.

Taking as a calculation basis a treatment capacity of 1 m^3 of leachate and using the optimal operating conditions, the consumption of iron salt and hydrogen peroxide were calculated. It must be taken into account that the costs of the reagents will be proportional to the organic load removed.

Operational cost per m^3 of treated leachate was calculated under the optimal condition: (i) the hydrogen peroxide consumption was 7.5 $L.m^{-3}$ of treated leachate (ii) the ferrous sulfate consumption was 8 $kg.m^{-3}$ of treated leachate (iii) the cost of hydrogen peroxide at 30% was 4 $MAD.L^{-1}$ (MAD, Moroccan dirham; 1 dh ≈ 0.1 USD); (iv) the cost of ferrous sulfate was 2 $MAD.L^{-1}$.

Therefore, the total cost of the Fenton process was of 46 MAD per m^3 of treated leachate. This is a relatively low treatment cost for a landfill leachate.

4. Conclusions

Results obtained here indicate that the leachate from the landfill site located in the city of Fez is stable with very high values in terms of COD, BOD_5, conductivity, chloride, arsenic, and chromium that exceed the liquid discharge levels of the Moroccan standards. A surface response methodology based on the application of the Box-Behnken design of experiments resulted to be a powerful statistical tool to find the better operating conditions to apply a Fenton process for the treatment of this leachate. Hence, under the optimal conditions pH value of 2.8 and dosages of Fe^{2+} and H_2O_2 of 1621 mg. L^{-1}, and 2500 mg. L^{-1}, respectively, the fenton process provides the highest removal rates of COD (85.5%) and color (96%). The COD concentration was reduced from 5198 to 754 mg.L^{-1}. A preliminary cost analysis revealed that the Fenton process is feasible to be applied for the treatment of this landfill leachate.

Acknowledgements

The authors thanks to Groupe ECOMED for providing samples of the landfill leachate of Fez city.

References

Abu Amr SS, Aziz HA, Bashir MJK (2014) Application of response surface methodology (RSM) for optimization of semi-aerobic landfill leachate treatment using ozone. Appl Water Sci 4:231–239 . https://doi.org/10.1007/s13201-014-0156-z

Antony J, Niveditha S V., Gandhimathi R, Ramesh ST, Nidheesh P V. (2020) Stabilized landfill leachate treatment by zero valent aluminium-acid system combined with hydrogen peroxide and persulfate based advanced oxidation process. Waste Manag 106:1–11 . https://doi.org/10.1016/j.wasman.2020.03.005

Apaydin Ö, Özkan E (2020) Landfill leachate treatment with electrocoagulation: Optimization by usintaguchi method. Desalin Water Treat 173:65–76 . https://doi.org/10.5004/dwt.2020.24719

Arunachalam R, Gurusamy A (2011) Optimized Response Surface Methodology for Adsorption of Dyestuff from Aqueous Solution. J Environ Sci Technol 4:65–72 . https://doi.org/10.3923/jest.2011.65.72

Bas D, Boyacı İH (2007) Modeling and optimization I : Usability of response surface methodology. J Food Eng 78:836–845 . https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2005.11.024

Boumechhour F, Rabah K, Lamine C, Said BM (2013) Treatment of landfill leachate using Fenton process and coagulation/flocculation. Water Environ J 27:114–119 . https://doi.org/10.1111/j.1747-6593.2012.00332.x

Calabrò PS, Gentili E, Meoni C, Orsi S, Komilis D (2018) Effect of the recirculation of a reverse osmosis concentrate on leachate generation : A case study in an Italian landfill. Waste Manag 76:643–651 . https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.03.007

Cao X, Lou H, Wei W, Zhu L (2014) Treatment of tetrahydrofuran wastewater by the Fenton process : response surface methodology as an optimization tool. Water Sci Technol 69:1080–1087 . https://doi.org/10.2166/wst.2014.017

Cerminara G, Cossu R (2018) 1.2 - Waste Input to Landfills. In: Solid Waste Landfilling. Elsevier Inc., pp 15–39

Chaouki Z, El Mrabet I, Khalil F, Ijjaali M, Rafqah S, Anouar S, Nawdali M, Valdés H, Zaitan H (2017) Use of coagulation-flocculation process for the treatment of the landfill leachates of Casablanca city (Morocco). J Mater Environ Sci 8:2781–2791

Chen Y, Liu C, Nie J, Wu S, Wang D (2014) Removal of COD and decolorizing from landfill leachate by Fenton's reagent advanced oxidation. Clean Technol Environ Policy 16:189–193 . https://doi.org/10.1007/s10098-013-0627-1

Cheng W, Quan X, Huang X, Cheng C, Yang L, Cheng Z (2018) Enhancement of micro-filtration performance

for biologically-treated leachate from municipal solid waste by ozonation in a micro bubble reactor. Sep Purif Technol 207:535–542 . https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.07.005

Colombo A, Módenes AN, Góes Trigueros DE, Giordani da Costa SI, Borba FH, Espinoza-Quiñones FR (2019) Treatment of sanitary landfill leachate by the combination of photo-Fenton and biological processes. J Clean Prod 214:145–153 . https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.12.310

Cortez S, Teixeira P, Oliveira R, Mota M (2011) Evaluation of Fenton and ozone-based advanced oxidation processes as mature landfill leachate pre-treatments. J Environ Manage 92:749–755 . https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.10.035

De S, Hazra T, Dutta A (2019a) Treatment of landfill leachate by integrated sequence of air stripping, coagulation–flocculation and adsorption. Environ Dev Sustain 21:1–21 . https://doi.org/10.1007/s10668-017-0053-3

De S, Hazra T, Dutta A (2019b) Sustainable treatment of municipal landfill leachate by combined association of air stripping, Fenton oxidation, and enhanced coagulation. Environ Monit Assess 191: . https://doi.org/10.1007/s10661-018-7171-8

Duc DS (2014) Response surface optimization for decolorization of Basic Blue 41 by Fenton's reagent. Int J ChemTech Res 6:3943–3948

Duyar A, Cirik K (2016) Textile wastewater treatment with Ozone/Fenton process : Effect of pH. KSU J Eng Sci 19:76–81

El Mrabet I, Benzina M, Valdés H, Zaitan H (2020a) Treatment of landfill leachates from Fez city (Morocco) using a sequence of aerobic and fenton processes. Sci African 8:e00434 . https://doi.org/10.1016/j.sciaf.2020.e00434

El Mrabet I, Benzina M, Zaitan H (2020b) Optimization of persulfate/iron(II)/UV-A irradiation process for the treatment of landfill leachate from Fez City (Morocco). SN Appl Sci 2:1042 . https://doi.org/10.1007/s42452-020-2868-z

El Mrabet I, Kachabi M, Nawdali M, Harrach A, Khalil F, Ijjaali M, Benzina M, Zaitan H (2018) Treatment of landfill leachate from Fez city (Morocco) using Fenton and photo-Fenton processes. IOP Conf Ser Earth Environ Sci 161:1–10 . https://doi.org/10.1088/1755-1315/161/1/012025

Erkan HS, Apaydin O (2015) Final treatment of young , middle-aged , and stabilized leachates by Fenton process : optimization by response surface methodology. Desalin Water Treat 54:342–357 . https://doi.org/10.1080/19443994.2014.883328

Ghafari S, Abdul H, Hasnain M, Akbar A (2009) Application of response surface methodology (RSM) to optimize coagulation–flocculation treatment of leachate using poly-aluminum chloride (PAC) and alum. J Hazard Mater J 163:650–656 . https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.07.090

GilPavas, E., Dobrosz-Gómez, I. Gómez-García MA, Angel M, GilPavas, E., Dobrosz-Gómez, I. Gómez-García MA, Gilpavas E, Dobrosz-Gómez I, Gomez-García M-Á (2017) Coagulation- flocculation sequential with Fenton or Photo-Fenton processes as an alternative for the industrial textile wastewater treatment. J Environ Manage 191:189–197 . https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.01.015

Gu Z, Chen W, Li Q, Zhang A (2020) Treatment of semi-aerobic aged-refuse biofilter effluent from treating landfill leachate with the Fenton method. Process Saf Environ Prot 133:32–40 . https://doi.org/10.1016/j.psep.2019.10.030

Guvenc SY (2019) Optimization of COD removal from leachate nanofiltration concentrate using H2O2/Fe+2/heat – Activated persulfate oxidation processes. Process Saf Environ Prot 126:7–17 . https://doi.org/10.1016/j.psep.2019.03.034

He R, Tian BH, Zhang QQ, Zhang HT (2015) Effect of Fenton oxidation on biodegradability, biotoxicity and dissolved organic matter distribution of concentrated landfill leachate derived from a membrane process. Waste Manag 38:232–239 . https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.01.006

Ihssane B, Charrouf M, Abourriche A, Abboud Y, Bouabidi A, Bennamara A, Saffaj T (2011) Optimization and Validation of a New High- Performance Liquid Chromatographic Method for Analysis of Acetazolamide in Tablets using Box-Behnken Statistical Experiment Design. Acta Chromatogr 23:41–57 .

https://doi.org/10.1556/AChrom.23.2011.1.2

Jung YS, Lim WT, Park J, Kim Y (2009) Effect of pH on Fenton and Fenton-like oxidation. Environ Technol 30:183–190 . https://doi.org/10.1080/09593330802468848

Karimipourfard D, Eslamloueyan R, Mehranbod N (2019) Novel heterogeneous degradation of mature landfill leachate using persulfate and magnetic CuFe2O4/RGO nanocatalyst. Process Saf Environ Prot 131:212–222 . https://doi.org/10.1016/j.psep.2019.09.009

Kattel E, Kivi A, Klein K, Tenno T, Dulova N, Trapido M (2016) Hazardous waste landfill leachate treatment by combined chemical and biological techniques. Desalin Water Treat 57:13236–13245 . https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1057539

Klauck CR, Giacobbo A, Altenhofen CG, Silva LB, Meneguzzi A, Bernardes AM, Rodrigues MAS (2017) Toxicity elimination of landfill leachate by hybrid processing of advanced oxidation process and adsorption. Environ Technol Innov 8:246–255 . https://doi.org/10.1016/j.eti.2017.07.006

Kulikowska M, Zielińska K, Konopka D (2018) Treatment of stabilized landfill leachate in an integrated adsorption-fine-ultrafiltration system. Int J Environ Sci Technol 16:423–430 . https://doi.org/10.1007/s13762-018-1685-z

Li W, Hua T, Zhou Q, Zhang S, Li F (2010) Treatment of stabilized landfill leachate by the combined process of coagulation/flocculation and powder activated carbon adsorption. Desalination 264:56–62 . https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.07.004

Liu Z, Wu W, Shi P, Guo J, Cheng J (2015) Characterization of dissolved organic matter in landfill leachate during the combined treatment process of air stripping, Fenton, SBR and coagulation. Waste Manag 41:111–118 . https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.03.044

Mandal P, Gupta AK, Dubey BK (2019) Synthesis of graphite/PbO2 anode: electrodeposition process modeling for improved landfill leachate treatment using RSM and ANN approach. Int J Environ Sci Technol. https://doi.org/10.1007/s13762-019-02460-x

Mohajeri S, Aziz HA, Isa MH, Zahed MA, Adlan MN (2010) Statistical optimization of process parameters for landfill leachate treatment using electro-Fenton technique. J Hazard Mater 176:749–758 . https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.11.099

Nakhate PH, Patil HG, Marathe K V (2018) Intensification of landfill leachate treatment by advanced Fenton process using classical and statistical approach. Chem Eng Process Process Intensif 133:148–159 . https://doi.org/10.1016/j.cep.2018.10.004

Nam S, Cho H, Han J, Her N, Yoon J (2018) Photocatalytic Degradation of Acesulfame K : Optimization Using the Box-Behnken Design (BBD). Process Saf Environ Prot 113:10–21 . https://doi.org/10.1016/j.psep.2017.09.002

Neam M, Catrinescu C, Kettrup A (2004) Effect of dealumination of iron (III)-exchanged Y zeolites on oxidation of Reactive Yellow 84 azo dye in the presence of hydrogen peroxide. Appl Catal B Environ 51:149–157 . https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2004.01.020

Oller I, Malato S, Sánchez-pérez JA (2011) Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination — A review. Sci Total Environ 409:4141–4166 . https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.08.061

Peyravi M, Jahanshahi M, Khalili S (2017) Fouling of WO3 Nanoparticle-incorporated PSf Membranes in Ultrafiltration of Landfill Leachate and Dairy a Combined Wastewaters: An Investigation Using Model. Chinese J Chem Eng 25:741–751 . https://doi.org/10.1016/j.cjche.2016.12.001

Poblete R, Oller I, Maldonado MI, Luna Y, Cortes E (2017) Cost estimation of COD and color removal from landfill leachate using combined coffee-waste based activated carbon with advanced oxidation processes. J Environ Chem Eng 5:114–121 . https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.11.023

Raghab SM, Abd El Meguid AM, Hegazi HA (2013) Treatment of leachate from municipal solid waste landfill. HBRC J 9:187–192 . https://doi.org/10.1016/j.hbrcj.2013.05.007

Ramaswami S, Behrendt J, Wang G, Eggers S, Otterpohl R (2016) Combining magnesium ammonium phosphate precipitation with membrane processes for ammonia removal from methanogenic leachates.

Water Environ J 30:218–226 . https://doi.org/10.1111/wej.12210

Reynier N, Coudert L, Blais J, Mercier G, Besner S (2015) Treatment of contaminated soil leachate by precipitation, adsorption and ion exchange. J Environ Chem Eng 3:977–985 . https://doi.org/10.1016/j.jece.2015.03.002

Shah TM, Ramaswami S, Behrendt J, Otterpohl R (2017) Simultaneous removal of organics and ammonium-nitrogen from reverse osmosis concentrate of mature landfill leachate. J Water Process Eng 19:126–132 . https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2017.07.024

Sharma S, Kapoor S, Christian RA (2017) Effect of Fenton process on treatment of simulated textile wastewater : optimization using response surface methodology. Int J Environ Sci Technol 14:1665–1678 . https://doi.org/10.1007/s13762-017-1253-y

Silva TFCV, Vieira E, Lopes AR, Nunes OC, Fonseca A, Saraiva I, Boaventura RAR, Vilar VJP (2017) How the performance of a biological pre-oxidation step can affect a downstream photo-Fenton process on the remediation of mature landfill leachates: Assessment of kinetic parameters and characterization of the bacterial communities. Sep Purif Technol 175:274–286 . https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.11.011

Singh SK, Tang WZ, Tachiev G (2013) Fenton treatment of landfill leachate under different COD loading factors. Waste Manag 33:2116–2122 . https://doi.org/10.1016/j.wasman.2013.06.019

Teng C, Zhou K, Zhang Z, Peng C, Chen W (2020) Elucidating the structural variation of membrane concentrated landfill leachate during Fenton oxidation process using spectroscopic analyses. Environ Pollut 256:113467 . https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113467

Thomas O, Causse J (2017) From Spectra to Qualitative and Quantitative Results. Elsevier B.V.

Thomas O, Junqua G, Thomas M-F (2017) Chapter 11: Leachates and Organic Extracts From Solids. In: UV-Visible Spectrophotometry of Water and Wastewater. Elsevier B.V., pp 349–378

Thomas O, Theraulaz F, Vaillant S, Pouet M-F (2007) Chapter 8: Urban Wastewater. In: Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry. Elsevier BV, pp 189–216

Tizaoui C, Bouselmi L, Mansouri L, Ghrabi A (2007) Landfill leachate treatment with ozone and ozone/hydrogen peroxide systems. J Hazard Mater 140:316–324 . https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.09.023

Varank G, Yazici Guvenc S, Demir A (2020) Electro-activated peroxymonosulfate and peroxydisulfate oxidation of leachate nanofiltration concentrate: multiple-response optimization. Int J Environ Sci Technol. https://doi.org/10.1007/s13762-020-02651-x

Wang L, Yang Q, Wang D, Li X, Zeng G, Li Z, Deng Y, Liu J, Yi K (2016) Advanced landfill leachate treatment using iron-carbon microelectrolysis- Fenton process: Process optimization and column experiments. J Hazard Mater 318:460–467 . https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.07.033

Xu J, Long Y, Shen D, Feng H, Chen T (2017) Optimization of Fenton treatment process for degradation of refractory organics in pre-coagulated leachate membrane concentrates. J Hazard Mater 323:674–680 . https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.10.031

Yetilmezsoy K, Saral A (2007) Stochastic modeling approaches based on neural network and linear – nonlinear regression techniques for the determination of single droplet collection efficiency of countercurrent spray towers. Environ Model Assess 12:13–26 . https://doi.org/10.1007/s10666-006-9048-4

Youcai Z (2018) Chapter 1 - Leachate Generation and Characteristics. In: Pollution Control Technology for Leachate from Municipal Solid Waste. Elsevier BV, pp 1–30

Zamri MFMA, Kamaruddin MA, Yusoff MS, Aziz HA, Foo KY (2017) Semi-aerobic stabilized landfill leachate treatment by ion exchange resin: isotherm and kinetic study. Appl Water Sci 7:581–590 . https://doi.org/10.1007/s13201-015-0266-2

Žgajnar Gotvajn A, Zagorc-Koncan J, Cotman M (2011) Fenton's oxidative treatment of municipal landfill leachate as an alternative to biological process. Desalination 275:269–275 . https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.03.017

Zhang H, Ran X, Wu X, Zhang D (2011) Evaluation of electro-oxidation of biologically treated landfill leachate

using response surface methodology. J Hazard Mater 188:261–268 . https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.01.097

Zhao J, Ouyang F, Yang Y, Tang W (2020) Degradation of recalcitrant organics in nanofiltration concentrate from biologically pretreated landfill leachate by ultraviolet-Fenton method. Sep Purif Technol 235:116076 . https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.116076

Zhong Y, Liang X, Zhong Y, Zhu J, Zhu S, Yuan P, He H, Zhang J (2012) Heterogeneous UV/Fenton degradation of TBBPA catalyzed by titanomagnetite: Catalyst characterization, performance and degradation products. Water Res 46:4633–4644 . https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.06.025

Table captions

Table 1 Parameters and levels used for Box-Behnken DoE

Table 2 Physical-chemical characterization of the landfill leachate of Fez city and its comparison to Moroccan liquid discharges standards (MLDS, 2018)

Table 3 Experimental design and observed response values of COD and color removal using a BBD DoE with 15 runs, including 3 central points

Table 4 Analysis of variance of the adjusted regression models for COD and color removal

Table 5 Estimated values of the regression coefficients and their significance in the second-order multiple linear regression models for COD and color removal

Table 6 Predicted and experimental values of COD and color removal under optimal conditions

Table 7 Comparison of the COD removal efficiency obtained in this work after application of the Fenton process to some other reported values for the treatment of landfill leachates in different countries

Figure captions

Fig. 1 Experimental vs. predicted values of (a) COD removal and (b) color removal

Fig. 2 Desirability plots of the responses (COD and color removal) after a Box–Behnken design of experiments.

Fig. 3 Three-dimensional response surface plots for COD removal

Fig. 4 Three-dimensional response surface plots for color removal

Fig. 5 Contour profile of COD and color removal as a function of Fe^{2+} dosage and pH values, using a H_2O_2 dosage of 2500mg.L^{-1}

Fig. 6 UV-visible spectra and pictures of (a) raw and (b) treated leachate under optimal conditions (Spectra dilution = 20 x)



Research Article

Optimization of persulfate/iron(II)/UV-A irradiation process for the treatment of landfill leachate from Fez City (Morocco)

Imane El Mrabet[1] · Mourad Benzina[2] · Hicham Zaitan[1]

Received: 15 October 2019 / Accepted: 3 May 2020
© Springer Nature Switzerland AG 2020

Abstract
The objective of this study is to investigate the efficiency of the advanced oxidation process using persulfate ions $S_2O_8^{2-}$ (PS), Fe^{2+}, and UV-A irradiation for the treatment of stabilized leachate from the urban sanitary landfill of Fez city (Morocco). In fact, in the presence of an activating agent, $S_2O_8^{2-}$ generates sulfate radicals ($SO_4^{-\cdot}$) which are powerful oxidizers for organic matter. The effect of reaction time, PS and Fe^{2+} dosage on the raw landfill leachate treatment was evaluated to define the optimum operational conditions according to chemical oxygen demand (COD) and color removal. Hence, the optimization of these process parameters led to a maximal removal of COD (70%) and color (94%) using $S_2O_8^{2-}$ dose = 14,000 mg L^{-1}, Fe^{2+} dose = 1600 mg L^{-1}, and pH = 3 under 60 min of UV-A irradiation. The application of UV-A had a positive effect on the treatment efficiency, PS/Fe^{2+}/UV-A has indeed enhanced COD removal by (+ 10%) compared with PS/Fe^{2+} only. The results of this study showed that the oxidative system (PS/Fe^{2+}/UV-A) can achieve a high level of COD and color removal from landfill leachate. Consequently, the high efficiency, the easy use, and the fast mechanism could make this system as a promising and alternative process for landfill leachate and wastewater treatment.

Keywords Chemical oxidation · Activated-persulfate · UV-A · Leachate treatment · Organic pollutants

1 Introduction

Landfill leachate is defined as the effluent generated by rainwater percolation through landfilled solid waste. Thus, leachate is bad-smelling, blackish, and loaded with various and complex pollutants. This justifies the considerable attention paid to solve this issue through several studies developing different treatment processes applied to real or synthetic effluents [1–5].

In the last few years there has been a growing interest in advanced oxidation processes (AOPs) as efficient methods for pollutants removal from aqueous phases [6]. For instance, Fenton, photo-Fenton [7], Fenton-Like [8], ozonation [9] and UV irradiations [10] processes, mostly applied, are based on the generation of hydroxyl radicals ($^{\cdot}OH$) which has a high standard oxidation potential ($E° \approx 2.8$ V at 25 °C) [6].

In addition, persulfate ($S_2O_8^{2-}$) is one of the strong oxidants widely used in the degradation of various organic contaminants from the water and wastewater. In fact, despite its disadvantages, such as the narrow working pH range, the high cost, the production of intermediate pollutants, and the iron sludge production in the case of Fe^{2+} as a catalyst, previous studies have proved that PS was successfully applied in different oxidative systems (Ozone/PS, UV/PS, Microwave/PS, Iron/PS, Aluminum/PS) for COD removal from landfill leachate [11–15]. Actually, this effectiveness is due to its high chemical reactivity, stability, and wide pH range in liquid phases. Moreover, it is known by a high standard oxidation potential ($E° = 2.01$ V) [16, 17] and

✉ Imane El Mrabet, imane.elmrabet@usmba.ac.ma; ✉ Hicham Zaitan, hicham.zaitan@usmba.ac.ma | [1]Processes, Materials and Environment Laboratory (LPME), Department of Chemistry, Faculty of Sciences and Technology of Fez, Sidi Mohamed Ben Abdellah University, Fez, Morocco. [2]Laboratory "Water, Energy and Environment" (LR3E), National Engineering School of Sfax, University of Sfax, Sfax, Tunisia.

Published online: 09 May 2020

ability to initiate sulfate radical ($SO_4^{-\cdot}$) which has a high oxidizer effect for organic compounds degradation because of its important oxidation potential (E° = 2.7 V) [18]. These sulfate radicals are generated throughout persulfate activation which initiated by various processes such as heat energy, exposition to UV irradiation or addition of transition metals [19–21], according to the following Eqs. (1–3):

$$S_2O_8^{2-} + \text{heat} \rightarrow 2\,SO_4^{-\cdot} \quad (1)$$

$$S_2O_8^{2-} + Mn^{n+} \rightarrow Mn^{n+1} + SO_4^{2-} + SO_4^{-\cdot} \quad (2)$$

$$S_2O_8^{2-} + h\nu \rightarrow 2\,SO_4^{-\cdot} \quad (3)$$

In Morocco, landfill leachate issues are gaining increasing importance, where dozens of research works have been conducted on the characterization and the treatment of this effluent sampled from different municipal landfills of Moroccan cities. However, the majority of these studies applied mainly coagulation-flocculation and biological as processes treatment [22–24]. To our knowledge, the application of PS/Fe^{2+}/UV for the treatment of landfill leachates has not been reported elsewhere. Hence, the current work is considered as the first study that applies simultaneously PS, Fe^{2+} and UV irradiations in landfill leachate treatment.

Therefore, this study aims (a) to compare the application $S_2O_8^{2-}$/Fe^{2+} and $S_2O_8^{2-}$/Fe^{2+}/UV-A systems for the treatment of Fez city landfill leachate with respect to COD and color removal and (b) to evaluate the effects of PS, iron dosages and reaction time on COD and color elimination.

2 Experiments

2.1 Chemicals and reagents

Potassium persulfate ($K_2S_2O_8$), ferrous sulfate ($FeSO_4$*$7H_2O$), sulfuric acid (H_2SO_4) and sodium hydroxide (NaOH) were purchased from Sigma-Aldrich chemicals (St. Louis, Missouri, USA).

2.2 Leachate sampling and characterization

The leachate used in this study was obtained from municipal solid waste landfill (MSWL) located at 11 km from Fez city, Morocco. This landfill receives 1000 tons of solid waste per year and generates about 350–450 m^3 of leachate per day. The raw leachate was sampled in opaque plastic bottles, transported immediately to the laboratory, and stored in the dark at 4 °C in order to prevent any biological or chemical reactions. Thereafter, the physical–chemical parameters of the sample were measured: temperature, pH, electrical conductivity, turbidity, TSS (total suspended solid), COD, BOD_5 (biological oxygen demand), nitrates, nitrites, sulfates, in accordance with the standard methods previously used in a published study [7]. The main characteristic parameters of landfill leachate are shown in Table 1. It is noticed that the studied leachate is highly loaded with different pollutants, expressed by high values of TSS, turbidity, COD, BOD_5, and color number. Moreover, the pH value (> 7.5) and BOD_5/COD ratio (< 0.1) reveal that this sample has a low biodegradability and could be designated as stabilized leachate. Consequently, the refractory substances of this leachate could be effectively removed using physical–chemical processes [25, 26].

2.3 Procedure of leachate treatment

Potassium persulfate ($K_2S_2O_8$) was used as a source of $S_2O_8^{2-}$, while Fe^{2+} ions were provided by ferrous sulfate ($FeSO_4$*$7H_2O$), and pH leachate was adjusted using 2 M H_2SO_4 or 2 M NaOH.

The leachate treatment tests were conducted at ambient temperature in batch mode, under magnetic stirring of $K_2S_2O_8$ and $FeSO_4$ amounts added to a volume of raw leachate. Firstly, the preliminary experiments were carried out in a cylindrical pyrex photoreactor in order to fix the initial pH of leachate and to determine the range of $S_2O_8^{2-}$ and Fe^{2+} dosages. Thereafter, the contact time effect

Table 1 Physico-chemical characteristics of landfill leachate from Fez city

Parameters	Unit	Value
Electrical conductivity	mS cm^{-1}	34
T	°C	24
pH	–	8
TSS	mg L^{-1}	14,000
Turbidity	NTU	218
COD	mg O_2 L^{-1}	5198
BOD_5	mg O_2 L^{-1}	500
BOD_5/COD	–	0.09
Color number	–	6.52
SO_4^{2-}	mg L^{-1}	140
NO_3^-	mg L^{-1}	8.13
NO_2^-	mg L^{-1}	7.15
Cl^-	mg L^{-1}	6845
SO_4^{2-}	mg L^{-1}	140
Cr	mg Cr L^{-1}	1.74
Cu	mg Cu L^{-1}	0.05
Fe	mg Fe L^{-1}	1.83
Mn	mg Mn L^{-1}	0.043
Zn	mg Zn L^{-1}	0.2

was investigated under fixed values of pH, $S_2O_8^{2-}$ and Fe^{2+} concentration. A volume of 5 mL of the sample was collected at regular time intervals of the treatment and centrifuged for 10 min at 5000 rpm for the UV–visible spectrophotometry analysis and COD measurements. Afterwards, the effect of $S_2O_8^{2-}$ dosage was studied at optimal pH and contact time. Finally, Fe^{2+} dosage was selected under the optimal conditions of pH, contact time and $S_2O_8^{2-}$ concentration. The optimal parameters values were obtained based on the best performances in terms of COD removal and UV–Visible spectra variation, which were measured for each sample at different points of the parameter range.

Nevertheless, to study the effect of UV-A irradiations, the same procedure was followed under the light of three UV-A lamps of (20 W, 365 nm) in the same photoreactor (Fig. 1) [5].

COD removal was calculated using the following formula:

$$\text{COD removal}(\%) = \frac{\text{COD}_i - \text{COD}_f}{\text{COD}_i} \times 100 \quad (4)$$

where COD_i and COD_f are COD of raw and treated leachate, respectively.

Color number (CN) was calculated using a formula related to the measurement of absorbance values at three wavelengths 436 nm, 525 nm, and 620 nm (5) [27].

$$CN = \frac{SAC_{436}^2 + SAC_{525}^2 + SAC_{620}^2}{SAC_{436} + SAC_{525} + SAC_{620}} \quad (5)$$

$$SAC_i = \frac{Abs_i}{x} \quad (6)$$

With SAC is the spectral absorption coefficient at each wavelength, and x is the thickness of the used cell.

3 Results and discussion

In order to evaluate the efficiency of PS/Fe^{2+} and PS/Fe^{2+}/UV-A treatments, the reaction time effect was initially investigated. Afterwards, COD removal and UV–Vis spectrum were carried out as a function of PS and Fe^{2+} dosage under optimal values of pH and reaction time. It should be noted that preliminary tests were performed with the aim of choosing the PS and Fe^{2+} dose range and fixing pH at 3.

3.1 Contact time effect

The reaction time was examined from 5 to 120 min at fixed pH, PS, and Fe^{2+} dosage (pH = 3; [PS] = 3000 mg L^{-1}; [Fe^{2+}] = 1000 mg L^{-1}). Figure 2 illustrates the COD removal evolution depending on reaction time, under fixed amounts of PS, Fe^{2+}, and pH value. Curve displayed in Fig. 2 indicates that the COD removal increases rapidly with the reaction time, where 46% of COD was reduced in the first 5 min. After that, the efficiency gradually becomes slow and reaches the maximal removal (≈ 62%) after 60 min. These results could be explained by the consumption of $S_2O_8^{2-}$ and Fe^{2+} with reaction time [13, 28] and allow to choose 60 min as the optimal contact time, and that was selected for studying the following parameters effect.

In fact, similar studies revealed that the majority of pollutants are reduced in the first minutes of reaction [13, 29], because of the availability of sulfate radicals produced during the reaction (7) that oxidizes organic

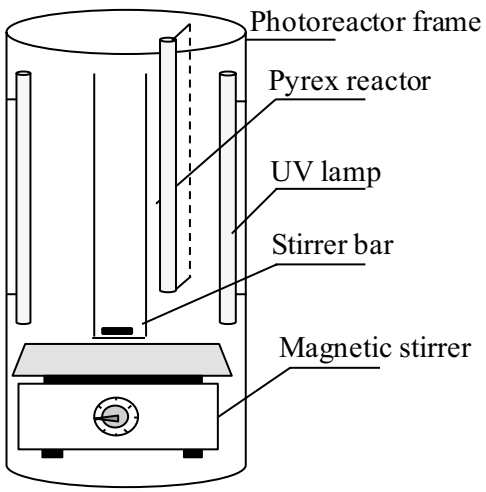


Fig. 1 Schematic of photoreactor with suspended UV-A lamps

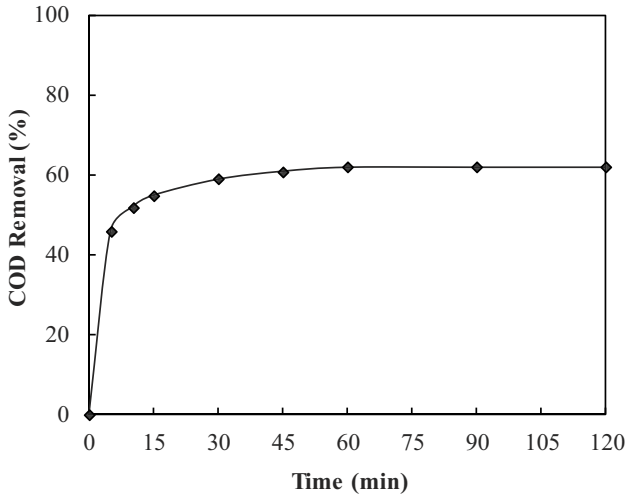


Fig. 2 COD removal depending on contact time: [PS] = 3000 mg L^{-1}; [Fe^{2+}] = 1000 mg L^{-1}; solution pH = 3

contaminants [30, 31]. Furthermore, the organic matter could be degraded by hydroxyl radicals (·OH) which are produced through the reaction of $SO_4^{-\cdot}$ with H_2O and/or OH^- according to the reactions (8) and (9) [32–35].

$$S_2O_8^{2-} + Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + SO_4^{2-} + SO_4^{-\cdot} \quad (7)$$

$$SO_4^{-\cdot} + H_2O \rightarrow {}^{\cdot}OH + SO_4^{2-} + H^+ \quad (8)$$

$$SO_4^{-\cdot} + OH^- \rightarrow {}^{\cdot}OH + SO_4^{2-} \quad (9)$$

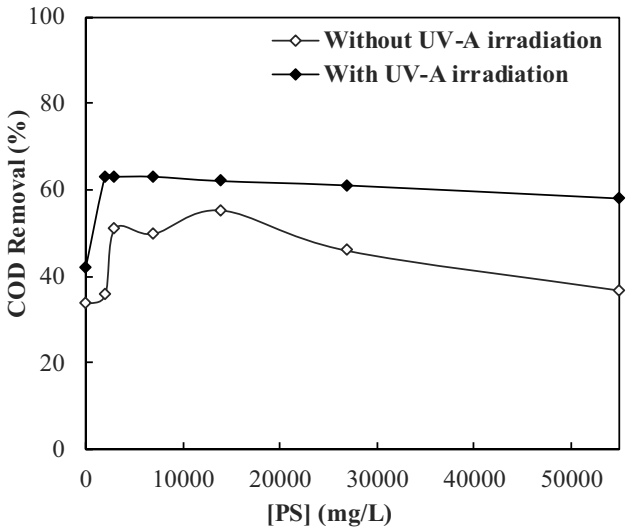


Fig. 3 Effect of PS dosage on COD removal (with and without UV-A irradiation): $[Fe^{2+}] = 200$ mg L^{-1}; solution pH = 3; contact time = 60 min

3.2 PS dosage effect

In order to explore the PS dose influence on process efficacy in terms of COD removal (Fig. 3), PS dose was varied between 0 and 55,000 mg L^{-1}. Thus, increasing PS dosage from 0 to 3000 mg L^{-1} enhanced COD removal from 34 to 51% in dark conditions, however, it increased from 42 to 63% with UV-A light.

In fact, several studies have proved that UV-A irradiation enhances the PS decomposition into sulfate radicals (3), which have powerful effects on the organic compounds oxidation [12, 33, 36], following the proposed mechanism presented in Fig. 4.

However, rising the PS dose to 55,000 mg L^{-1} decreased slightly the efficiency of the process to 58% for irradiated sample, though it reached 37% for non-irradiated one. Similarly, several studies indicated that above an optimal persulfate dosage, the sulfate radicals could react with the excess quantity of PS (reaction 10), or they react with themselves (reaction 11), or with the catalyst Fe^{2+} (reaction 12), which inhibits the oxidation of organic compounds [13, 28, 31, 37]. Hence, 1400 mg L^{-1} was fixed as the optimal concentration of persulfate ions.

$$SO_4^{-\cdot} + S_2O_8^{2-} \rightarrow SO_4^{2-} + S_2O_8^{2-\cdot} \quad (10)$$

$$SO_4^{-\cdot} + SO_4^{-\cdot} \rightarrow 2\,SO_4^{2-} \quad (11)$$

$$SO_4^{-\cdot} + Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + SO_4^{2-} \quad (12)$$

Figure 5 presents the evolution of UV–Vis spectra of leachate samples according to PS dosages. The results, as shown in Fig. 5, indicate that varying PS dose from 0 to 14,000 mg L^{-1} significantly reduced the absorbance values in the range of 250–300 nm which is characteristic of the presence of organic matter, especially aromatic

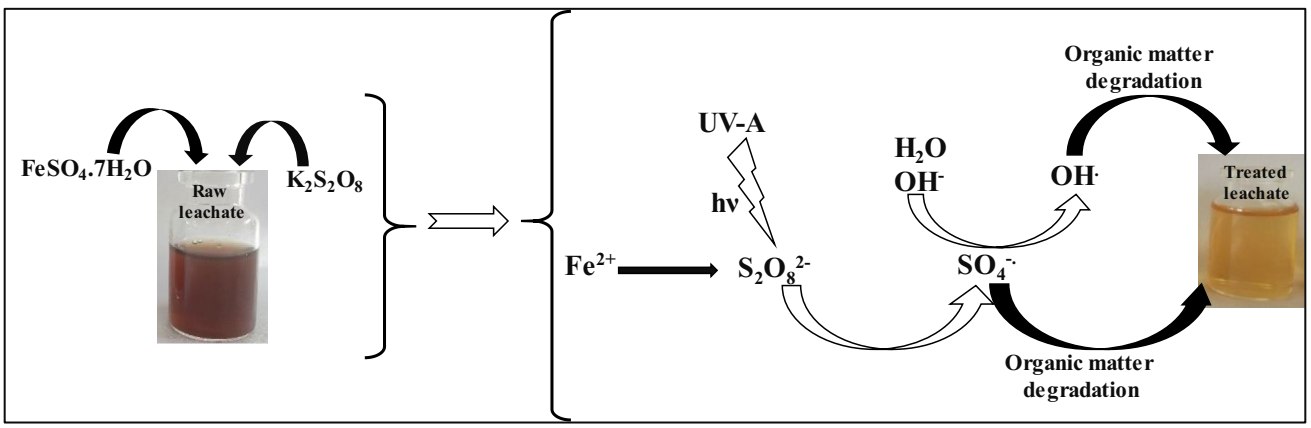


Fig. 4 Proposed mechanism for the organic matter degradation using activated Persulfate by Fe^{2+} and UV-A irradiation

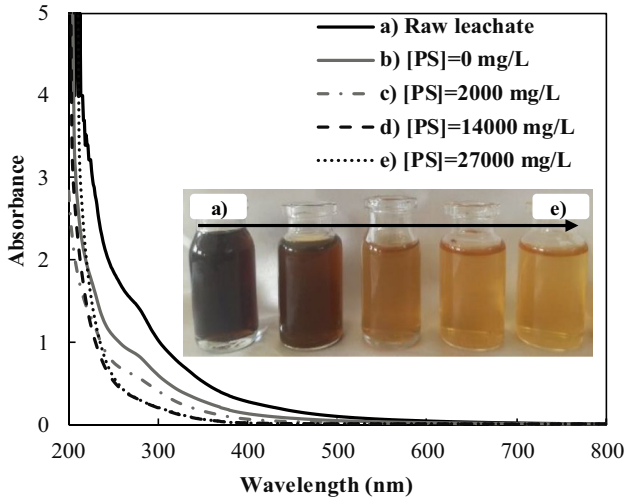


Fig. 5 Effect of PS dosage on UV–Vis spectrum (with UV-A irradiation)

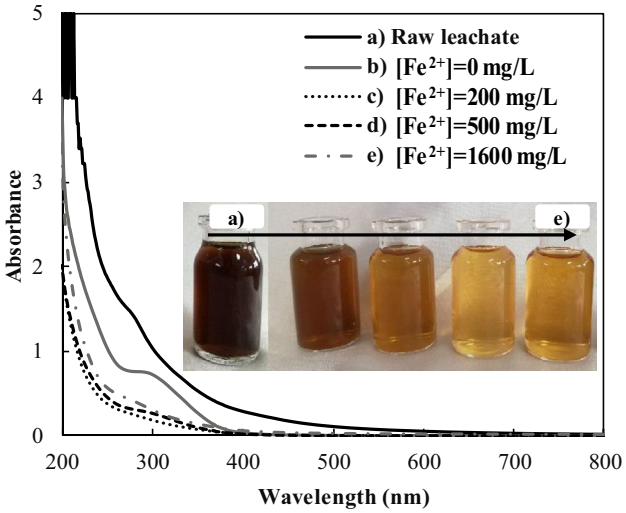


Fig. 7 Effect of Fe^{2+} dosage on UV–Vis spectrum (with UV-A irradiation)

compounds, hydrocarbons and humic acids [38, 39]. The decrease of the absorbance values correlates with the variation of COD removal presented in Fig. 3 [40, 41], indicating the evolution of the organic matter degradation at different PS dosages.

3.3 Fe^{2+} dosage effect

After optimizing PS dosage at 14,000 mg L^{-1}, the effect of Fe^{2+} dosage was investigated in a range of 0–3000 mg L^{-1} in terms of COD removal (Fig. 6) and UV–Vis spectrum variation (Fig. 7).

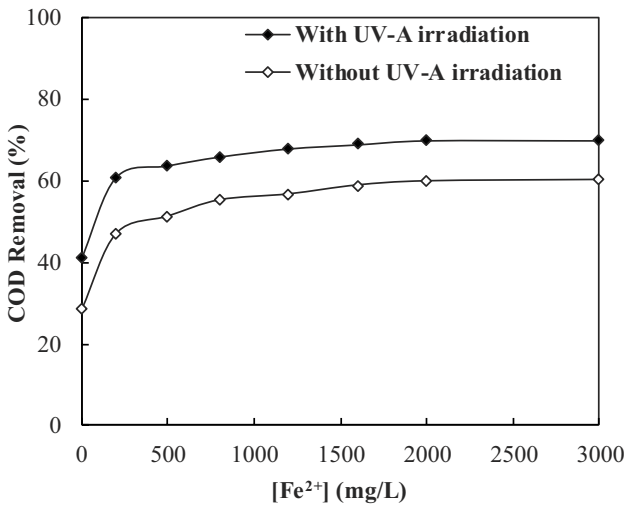


Fig. 6 Effect of Fe^{2+} dosage on COD removal (with and without UV-A irradiation): [PS] = 14,000 mg L^{-1}; pH = 3; contact time = 60 min

As shown in Fig. 6, increasing the ferrous ions amount has a positive impact on COD reduction for both treatments (with and without UV-A irradiation). For non-irradiated sample, varying Fe^{2+} dose from 0 to 200 mg L^{-1} improved COD removal from 29 to 47%. The same evolution was noticed for the irradiated sample where the process efficacy enhanced from 41 to 61%. Afterwards, an additional COD removal was obtained (+ 10%) when further Fe^{2+} amount was added.

These results are in agreement with similar findings, which proved that under the UV irradiations, persulfate can be promptly transformed into two sulfate radical anions ($SO_4^{\cdot-}$) following the reaction (3) [42–45].

Moreover, a considerable decrease of the UV–Visible absorbance in the range 250–300 nm with increasing the amount of ferrous ions from 0 to 1600 mg L^{-1}, is observed in Fig. 7 which confirms the significant positive effect of Fe^{2+} addition on the process mechanism for the organic matter degradation [46]. Consequently, the optimal Fe^{2+} dosage was fixed at 1600 mg L^{-1}.

Such positive effect of metal catalysts on organic pollutants oxidation has been previously demonstrated [6, 21, 30], especially that Fe^{2+} is an effective PS activator favoring then the production of sulfate radicals following the reaction 12 and presented by the mechanism in Fig. 4. However, exceeding the optimal dosage could negatively affect the treatment efficiency [47, 48], due to the sulfate radicals consumption by the excess of Fe^{2+} ions through (reaction 11).

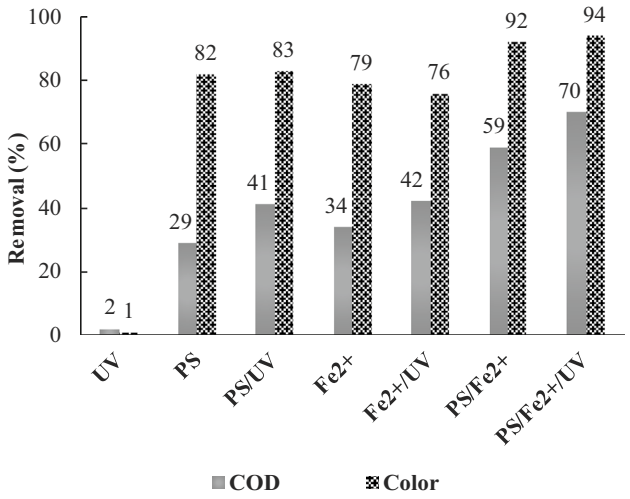


Fig. 8 COD and color removal depending on different combinations of ([PS] = 14,000 mg L^{-1}; [Fe^{2+}] = 1600 mg L^{-1})

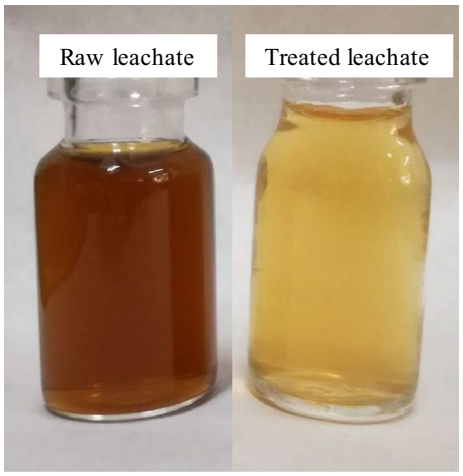


Fig. 9 Pictures of raw and treated leachate by PS/Fe^{2+}/UV-A process

3.4 Optimized conditions

Figure 8 summarizes the COD and color removal efficiencies obtained by different treatment combinations of Fe^{2+}, PS and UV. Hence, the following order PS/Fe^{2+}/UV > PS/Fe^{2+} > Fe^{2+}/UV > PS/UV > Fe^{2+} > PS > UV is noticed in terms of COD removal, while this order PS/Fe^{2+}/UV > PS/Fe^{2+} > PS/UV > PS > Fe^{2+} > Fe^{2+}/UV > UV was deducted in terms of color removal.

This result showed that the combined system (i.e., PS/Fe^{2+}/UV) was efficient for COD and color removal compared with other studied processes.

On the basis of the previous results, it could be concluded that the optimum conditions for the studied landfill leachate treatment are: pH = 3, reaction time = 60 min, [PS] = 14,000 mg L^{-1} and [Fe^{2+}] = 1600 mg L^{-1} under UV-A irradiations. Hence, a remarkable treatment efficacy is noticed in the image of sample leachate before and after treatment under the optimum operating conditions (Fig. 9).

4 Conclusion

Based on the results of this research work, it was evident that PS/Fe^{2+}/UV-A system was successfully applied for removing the chemical oxygen demand (COD) of stabilized leachate. The results revealed that the efficiency of PS/Fe^{2+}/UV-A system with respect to the COD removal was influenced by several operational parameters which included the dosage of PS, Fe^{2+}, and reaction time. At optimum conditions of PS/Fe^{2+}/UV-A and PS/Fe^{2+} processes (14,000 mg L^{-1} of $S_2O_8^{2-}$, 1600 mg L^{-1} of Fe^{2+}, and pH = 3 for 60 min of reaction time), maximumCOD removals were found 70% and 59%, respectively. It was also demonstrated that the optimization of each reagent dosage is highly required to avoid the inhibition of sulfate radicals production.

Indeed, the promising findings presented in this paper will provide further studies in order to maximize the treatment performance by testing other activators of persulfate or by coupling this process with other treatments. Especially that landfill leachate is known by its refractory and complex compounds.

Finally, it can be concluded that PS/Fe^{2+}/UV system could be considered as a new competitive and efficient process for leachate treatment in Morocco in comparison with other processes treatment previously studied.

Funding This work was not had any grant a funding from any Organization or Institution.

Compliance with ethical standards

Conflict of interest The authors declare that they have no conflict of interest.

References

1. Kachabi M, El Mrabet I, Benchekroun Z, Nawdali M, Zaitan H (2019) Synthesis and adsorption properties of activated carbon from KOH-activation of Moroccan Jujube shells for the removal of COD and color from wastewater. Mediterr J Chem 8:168–178. https://doi.org/10.13171/10.13171/MJC8319050704HZ
2. Youcai Z (2018) Chapter 3—biological treatment processes for leachate. In: Pollution control technology for leachate from municipal solid waste. Elsevier, Amsterdam, pp 185–324

3. Awual R, Hasan M, Asiri AM, Rahman MM (2019) Novel optical composite material for efficient vanadium(III) capturing from wastewater. J Mol Liq 283:704–712. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.03.119
4. Shahat A, Hassan HMA, El-Shahat MF, El Shahawy O, Awual R (2018) Visual nickel(II) ions treatment in petroleum samples using a mesoporous composite adsorbent. Chem Eng J 334:957–967. https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.10.105
5. Chaouki Z, Khalil F, Ijjaali M, Valdés H, Rafqah S, Sarakha M, Zaitan H (2017) Use of combination of coagulation and adsorption process for the landfill leachate treatment from Casablanca city. Desalin Water Treat 83:262–271. https://doi.org/10.5004/dwt.2017.20743
6. Deng Y, Zhao R (2015) Advanced oxidation processes (AOPs) in wastewater treatment. Curr Pollut Rep 1:167–176. https://doi.org/10.1007/s40726-015-0015-z
7. El Mrabet I, Kachabi M, Nawdali M, Harrach A, Khalil F, Ijjaali M, Benzina M, Zaitan H (2018) Treatment of landfill leachate from Fez city (Morocco) using Fenton and photo-Fenton processes. IOP Conf Ser Earth Environ Sci 161:1–10. https://doi.org/10.1088/1755-1315/161/1/012025
8. Göde JN, Hoe D, Trevisan V, Skoronski E (2019) Application of the Fenton and Fenton-like processes in the landfill leachate tertiary treatment. J Environ Chem Eng 7:103352. https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103352
9. Oloibiri V, Ufomba I, Chys M, Audenaert WTM, Demeestere K, Van Hulle SWH (2015) A comparative study on the efficiency of ozonation and coagulation-flocculation as pretreatment to activated carbon adsorption of biologically stabilized landfill leachate. Waste Manag 43:335–342. https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.06.014
10. Tiwari A, Shukla A, Tiwari D, Lee S (2018) Au-nanoparticle/Nanopillars TiO_2 meso-porous thin films in the degradation of tetracycline using UV-A light. J Ind Eng Chem 69:141–152. https://doi.org/10.1016/j.jiec.2018.09.027
11. Amr SSA, Alkarkhi AFMM, Alslaibi TM, Abujazar MSS (2018) Performance of combined persulfate/aluminum sulfate for landfill leachate treatment. Data Br 19:951–958. https://doi.org/10.1016/j.dib.2018.05.111
12. Poblete R, Oller I, Maldonado MI, Cortes E (2019) Improved landfill leachate quality using ozone, UV solar radiation, hydrogen peroxide, persulfate and adsorption processes. J Environ Manag 232:45–51. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.11.030
13. Asha TT, Gandhimathi R, Ramesh ST, Nidheesh PV (2017) Treatment of stabilized leachate by ferrous-Activated persulfate oxidative system. J Hazardous, Toxic, Radioact Waste 21:1–6. https://doi.org/10.1061/(ASCE)HZ.2153-5515.0000328
14. Tripathy BK, Kumar M (2019) Sequential coagulation/flocculation and microwave-persulfate processes for landfill leachate treatment: Assessment of bio-toxicity, effect of pretreatment and cost-analysis. Waste Manag 85:18–29. https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.12.014
15. Silveira JE, Zazo JA, Pliego G, Casas JA (2018) Landfill leachate treatment by sequential combination of activated persulfate and Fenton oxidation. Waste Manag 81:220–225. https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.10.007
16. Zhong H, Tian Y, Yang Q, Brusseau ML, Yang L, Zeng G (2017) Degradation of landfill leachate compounds by persulfate for groundwater remediation. Chem Eng J 307:399–407. https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.08.069
17. Kolthoff IM, Stenger V (1947) Volumetric analysis, Second Revised Ed Titration Methods: acid-base, precipitation, and complex reactions, vol. II. Interscience Publishers, Inc., New York
18. House DA (1962) Kinetics and mechanism of oxidations by peroxydisulfate. Chem Rev 62:185–203
19. Chen W, Luo Y, Ran G, Li Q (2019) An investigation of refractory organics in membrane bioreactor effluent following the treatment of landfill leachate by the O_3/H_2O_2 and MW/PS processes. Waste Manag 97:1–9. https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.07.016
20. Guvenc SY (2019) Optimization of COD removal from leachate nanofiltration concentrate using H_2O_2/Fe^{+2}/heat – activated persulfate oxidation processes. Process Saf Environ Prot 126:7–17. https://doi.org/10.1016/j.psep.2019.03.034
21. Zhang M, Chen X, Zhou H, Murugananthan M, Zhang Y (2015) Degradation of p-nitrophenol by heat and metal ions co-activated persulfate. Chem Eng J 264:39–47. https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.11.060
22. Assou M, El Fels L, El Asli A, Fakidi H, Souabi S, Hafidi M (2016) Landfill leachate treatment by a coagulation-flocculation process : effect of the introduction order of the reagents. Desalin Water Treat 57:21817–21826. https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1127779
23. Abouri M, Chanaa I, Souabi S, Qachach H, Jada A (2018) Diagnostic and Treatment of leachate from municipal solid waste in morocco using experimental design methodology. In: Recent advances in environmental science from the Euro-mediterranean and surrounding regions. EMCEI 2017. Advances in Science, Technology and Innovation. Springer, New York, pp 985–987
24. Abouri M, Souabi S, Bahlaoui MA, Zouhir F, Baudu M, Moharram R, Pala A (2016) Aerobic treatment of leachate from municipal solid waste in Morocco. In: Waste and resource management—proceedings of the institution of civil engineers. pp 92–100
25. Amor C, De T-S, Peres JA, Maldonado MI, Oller I, Malato S, Lucas MS (2015) Mature landfill leachate treatment by coagulation/flocculation combined with Fenton and solar photo-Fenton processes. J Hazard Mater 286:261–268. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.12.036
26. Kulikowska M, Zielińska K, Konopka D (2018) Treatment of stabilized landfill leachate in an integrated adsorption-fine-ultrafiltration system. Int J Environ Sci Technol 16:423–430. https://doi.org/10.1007/s13762-018-1685-z
27. Tizaoui C, Bouselmi L, Mansouri L, Ghrabi A (2007) Landfill leachate treatment with ozone and ozone/hydrogen peroxide systems. J Hazard Mater 140:316–324. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.09.023
28. Yuan X, Guan R, Wu Z, Jiang L, Li Y, Chen X, Zeng G (2018) Effective treatment of oily scum via catalytic wet persulfate oxidation process activated by Fe^{2+}. J Environ Manage 217:411–415. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.03.129
29. Chakma S, Praneeth S, Moholkar VS (2017) Mechanistic investigations in sono-hybrid (ultrasound/Fe^{2+}/UVC) techniques of persulfate activation for degradation of Azorubine. Ultrason Sonochem 38:652–663. https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2016.08.015
30. Oh SY, Kim HW, Park JM, Park HS, Yoon C (2009) Oxidation of polyvinyl alcohol by persulfate activated with heat, Fe^{2+}, and zero-valent iron. J Hazard Mater 168:346–351. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.02.065
31. Matzek LW, Carter KE (2016) Activated persulfate for organic chemical degradation: a review. Chemosphere 151:178–188. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.02.055
32. Carra I, Sánchez Pérez JA, Malato S, Autin O, Jefferson B, Jarvis P (2016) Performance of different advanced oxidation processes for tertiary wastewater treatment to remove the pesticide acetamiprid. J Chem Technol Biotechnol 91:72–81. https://doi.org/10.1002/jctb.4577
33. Bekkouche S, Merouani S, Hamdaoui O, Bouhelassa M (2017) Efficient photocatalytic degradation of Safranin O by integrating solar-UV/TiO_2/persulfate treatment: Implication of sulfate

radical in the oxidation process and effect of various water matrix components. J Photochem Photobiol A Chem 345:80–91. https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2017.05.028
34. Oh W-D, Dong Z, Lim T-T (2016) Generation of sulfate radical through heterogeneous catalysis for organic contaminants removal: Current development, challenges and prospects. Appl Catal B Environ 194:169–201. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.04.003
35. Sun H, Wang S (2015) Catalytic oxidation of organic pollutants in aqueous solution using sulfate radicals. Catalysis, vol 27. The Royal Society of Chemistry, Netherlands, pp 209–247
36. Ioannidi A, Frontistis Z, Mantzavinos D (2018) Destruction of propyl paraben by persulfate activated with UV-A light emitting diodes. J Environ Chem Eng 6:2992–2997. https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.04.049
37. Fu Y, Wu G, Geng J, Li J, Li S, Ren H (2018) Kinetics and modeling of artificial sweeteners degradation in wastewater by the UV/persulfate process. Water Res 150:12–20. https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.11.051
38. Zhou Y, Xie Y, Wang M, Zou F, Zhang C, Guan Z, Yan M (2019) In-situ characterization of dissolved organic matter removal by coagulation using differential UV–Visible absorbance spectroscopy. Chemosphere 242:125062. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125062
39. Yazdani MR, Duimovich N, Tiraferri A, Laurell P, Borghei M, Zimmerman JB, Vahala R (2019) Tailored mesoporous biochar sorbents from pinecone biomass for the adsorption of natural organic matter from lake water. J Mol Liq 291:111248. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111248
40. Thomas O, Junqua G, Thomas M-F (2017) Chapter 11: leachates and organic extracts from solids. In: UV–visible spectrophotometry of water and wastewater. Elsevier, Amsterdam, pp 349–378
41. Thomas O, Theraulaz F, Vaillant S, Pouet M-F (2007) Chapter 8: urban wastewater. In: Techniques and instrumentation in analytical chemistry. Elsevier, Amsterdam, pp 189–216
42. Gao Y, Gao N, Yin D, Tian F, Zheng Q (2018) Oxidation of the B-blocker propranolol by UV/persulfate: effect, mechanism and toxicity investigation. Chemosphere 201:50–58. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.02.158
43. Hou S, Ling L, Shang C, Guan Y, Fang J (2017) Degradation kinetics and pathways of haloacetonitriles by the UV/persulfate process. Chem Eng J 320:478–484. https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.03.042
44. Fu Y, Li S, Shi Y, Geng J, Li J, Wu G, Xu K, Ren H (2019) Removal of artificial sweeteners using UV/persulfate: radical-based degradation kinetic model in wastewater, pathways and toxicity. Water Res 167:115102. https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.115102
45. Ishak AR, Hamid FS, Mohamad S, Tay KS (2018) Stabilized landfill leachate treatment by coagulation-flocculation coupled with UV-based sulfate radical oxidation process. Waste Manag 76:575–581. https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.02.047
46. Touraud E, Roussy J, Domeizel M, Junqua G, Thomas O (2007) Chapter 10: leachates and organic extracts from solids. In: Techniques and instrumentation in analytical chemistry. Elsevier, Amsterdam, pp 243–265
47. Wang X, Wang L, Li J, Qiu J, Cai C, Zhang H (2014) Degradation of acid orange 7 by persulfate activated with zero valent iron in the presence of ultrasonic irradiation. Sep Purif Technol 122:41–46. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2013.10.037
48. Vicente F, Santos A, Romero A, Rodriguez S (2011) Kinetic study of diuron oxidation and mineralization by persulphate: effects of temperature, oxidant concentration and iron dosage method. Chem Eng J 170:127–135. https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.03.042

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

Chapitre V : Traitement du lixiviat par des procédés combinés

Le présent chapitre couvre l'ensemble des résultats issus de l'application des procédés combinés en séquentiel pour le traitement du lixiviat stabilisé : Coagulation-Floculation/Adsorption sur la biomasse locale Cupressus Sempervirens (CS) et Fenton/Adsorption sur la Bentonite, et pour le traitement du lixiviat jeune : Aération/Fenton.

Introduction

Comme décrit dans le chapitre 1 consacré à la synthèse bibliographique, l'élimination de divers polluants passe par plusieurs types de processus et l'on recherche toujours des procédés de traitement adapté à chaque type de pollution. En effet, un procédé peut être efficace contre un polluant donné et inadapté pour un autre. Différents procédés sont ainsi utilisés qui peuvent être regroupés en quatre catégories : traitements physiques, thermiques, biologiques et chimiques. Chacune de ces méthodes peut présenter des avantages et des inconvénients.

Les procédés d'oxydation avancée (POA) sont parmi les techniques d'élimination des polluants les plus attrayantes du fait qu'elles sont rapides, moins onéreuses et plus adaptées aux composés organiques réfractaires. Plus récemment, les travaux de thèse effectués par Chaouki (Chaouki 2019) ont rapporté une élimination rapide de la charge polluante à partir des lixiviats par des POA grâce à la production des radicaux hydroxyles ($OH^{\bullet}$) qui sont des agents très puissants, non oxydants, sélectifs, capables de réagir avec des matières organiques donnant des dérivés hydroxylés ou déshydrogénés, jusqu'à leur minéralisation complète (CO_2, H_2O et composés inorganiques). Face à ces nombreuses méthodes, l'adsorption reste l'une des principales techniques utiles pour l'élimination de la charge polluante des lixiviats. D'autres parts, l'application de chacun de ces procédés à titre individuel demeure une méthode insuffisante pour le traitement des lixiviats hautement riches en composés organiques réfractaires ou toxiques. Par conséquent, la conformité aux normes des rejets liquides devient un objectif très difficile à atteindre.

Cependant, des études menées sur l'abattement des polluants du lixiviat par combinaison de deux ou trois procédés de traitement de même type ou de catégorie différente (biologique/physico-chimique) selon le type de lixiviat à traiter sont rares.

L'objectif du chapitre V est l'étude de procédés combinés obtenus par couplage en séquentiel de la Coagulation/Floculation – Adsorption sur une biomasse locale de type Cupressus Sempervirens (CS) et Fenton – Adsorption sur un adsorbant naturel inorganique (Bentonite) pour le traitement du lixiviat stabilisé. Le procédé combiné Aération – Fenton a été utilisé pour le traitement du lixiviat jeune. Le défi est de taille car ces études visent non seulement la valorisation des adsorbants naturels largement disponibles au Maroc mais aussi la réduction maximale des teneurs de la majorité des polluants du lixiviat. Des tests d'optimisation des conditions opératoires s'imposent donc et permettent d'accomplir ce challenge dans le but d'atteindre ce double objectif.

I- Combinaison des procédés de coagulation-floculation et d'adsorption par une biomasse locale

″Low-cost biomass for the treatment of landfill leachate from Fez City: application of a combined coagulation–adsorption process″ Euro-Mediterranean Journal for Environmental Integration, 5(63) (2020). (El Mrabet et al. 2020c). (Voir l'article complet à la fin du Chapitre V).

I-1- Contexte

La coagulation-floculation est considérée l'un des procédés classiques les plus appliqués pour le traitement des lixiviats et qui a montré des rendements importants d'élimination de la charge polluante de cet effluent. Néanmoins, son efficacité est généralement limitée pour éliminer la totalité des polluants réfractaires. Par conséquent, ce procédé est souvent couplé à un deuxième traitement biologique ou physicochimique (Yong et al. 2018) (Liu et al. 2015) (Silva et al. 2017), notamment la combinaison coagulation-floculation/adsorption qui a montré une efficacité remarquable exprimée en pourcentages d'abattement de la DCO pour le traitement de divers types de lixiviat : la coagulation seule utilisant $FeCl_3$ comme coagulant a réduit 62.5% de la DCO et de 77% pour le procédé combiné coagulation ($FeCl_3$)-adsorption sur le charbon actif en poudre (CAP) (Chaouki et al. 2017), de 75% pour la coagulation ($Al_2(SO_4)_3$) et de 82% pour le couplage coagulation ($Al_2(SO_4)_3$)-adsorption sur les cendres volants (Gandhimathi et al. 2013), 70% pour la coagulation en présence de sulfate polyferrique et de 86% pour la combinaison coagulation (sulfate polyferrique) – adsorption sur CAP (Li et al. 2010), de l'association de l'adsorption sur le chitosane à la coagulation ($FeCl_3$) conduit à un taux d'abattement de DCO de 80% alors que la coagulation seule permet une réduction de 55,3% (De et al. 2019a), 88% de la DCO a été réduit par coagulation seule utilisant $FeCl_3$ comme coagulant et amélioré après couplage coagulation ($FeCl_3$)-adsorption sur CAP en atteignant 99.9% (Bashir et al. 2017).

Dans ce travail, la coagulation-floculation par $FeCl_3$ a été appliquée comme prétraitement suivi par le procédé d'adsorption sur une biomasse locale Cupressus Sempervirens (CS). Le choix de cet adsorbant a été basé sur des études préalablement réalisées par notre équipe de recherche en visant la valorisation des matériaux naturels locaux d'origine végétale en les utilisant comme des adsorbants à faible coûts. En effet, Chaouki et al. ont évalué l'efficacité du procédé d'adsorption par une biomasse du palmier pour l'amélioration de l'abattement de la DCO du lixiviat de la décharge publique contrôlée de Casablanca prétraité par coagulation-floculation (Chaouki 2019)

et ils ont également étudié, dans une autre étude, les capacités des bioadsornbants Schoenoplectus lacustris et Acorus calamus qui ont permis d'atteindre, respectivement, 87% et 37% de la DCO d'une eau usée (Chaouki et al. 2020). En outre, Kachabi et al. ont étudié l'application du charbon actif issu des coquilles de Jujube marocain pour l'élimination de la DCO et de la couleur des eaux usées par adsorption (Kachabi et al. 2019). D'autre part, Bencheqroun et al. ont obtenu des rendements remarquables en utilisant la biomasse CS comme bioadsorbant naturel pour l'élimination des colorants textiles (Bleu de Méthylène BM et Rouge de Congo RC) contenus des solutions aqueuses (Bencheqroun et al. 2019).

I-2- Résumé de l'étude

Dans ce travail, l'efficacité d'un nouveau traitement du lixiviat basé sur la coagulation puis l'adsorption sur un bioadsorbant naturel a été examinée. La réduction de la demande chimique en oxygène (DCO), de la demande biologique en oxygène (DBO_5), de la turbidité et de la couleur du lixiviat de la décharge sanitaire urbaine de la ville de Fès après traitement a été évaluée. Le chlorure ferrique a été utilisé comme coagulant dans le prétraitement par coagulation-floculation du lixiviat, et des cônes de CS ont été utilisés comme adsorbants des contaminants contenus dans le lixiviat prétraité. Afin de déterminer la composition chimique et les caractéristiques texturales de l'adsorbant utilisé, la caractérisation par les techniques DRX, IRTF, MEB-EDX et la mesure de pH_{pzc} a été d'abord réalisée.

La dose optimale de chlorure ferrique s'est avérée être de 20 $g.L^{-1}$. Le processus de coagulation résultant a réduit la DCO de 69%, la BOD_5 de 60% et la couleur du lixiviat de 88%. À la suite de l'adsorption du lixiviat de décharge prétraité sur les cônes de CS, l'élimination de la DCO, la DBO_5 et la couleur du lixiviat s'est améliorée à 86%, 96% et 93%, respectivement. La capacité d'adsorption de la DCO q_e est égale à 385 mgO_2g^{-1} et les conditions d'adsorption optimales sont obtenues comme suit (1 g de CS par litre du lixiviat, pH=7, T=25 °C et 8 h de temps de contact). Une étude de la cinétique d'adsorption de la DCO a révélé qu'un modèle de pseudo-second ordre fournissait le meilleur ajustement aux données cinétiques expérimentales, et les données d'équilibre étaient bien décrites par le modèle isotherme de Langmuir. Les résultats de cette étude indiquent que le nouveau traitement combiné coagulation-adsorption des lixiviats des décharges est une solution alternative peu coûteuse aux traitements actuels et convient pour une application aux décharges sanitaires à l'échelle industrielle.

II- Combinaison des procédés Fenton et adsorption sur la bentonite

″Treatment of landfill leachate from Fez City by combined Fenton and adsorption processes using bentonite clay″ Desalination and Water Treatment (In press, 2021). (Voir l'article complet à la fin du Chapitre V).

II-1- Contexte

Dans le même contexte de notre équipe, visant à atteindre le double objectif : la valorisation des matériaux locaux à faible coût et le traitement des effluents liquides, des études ont été réalisées sur la capacité d'adsorption des matériaux d'origine minérale, à savoir les argiles. Dans ce sens, Hadri a étudié l'adsorption de BM sur l'argile diatomite de la région Nador (Hadri et al. 2017). De plus, Bencheqroun a évalué la capacité d'adsorption d'une argile de la région de Fès pour l'élimination des colorants BM (cationique) et RC (anionique) (Bencheqroun et al. 2018) et des deux colorants basiques Astrazon Blue BG et Astrazon Yellow 7GLL (Bencheqroun et al. 2019). Les résultats prometteurs obtenus lors de ces études nous ont mené à examiner la capacité de la bentonite provenant de la région de Nador pour éliminer davantage la DCO du lixiviat prétraité par le procédé de Fenton.

De plus, la bentonite est connue pour ses propriétés intéressantes : sa surface spécifique, sa capacité d'échange, et son affinité d'adsorption pour les ions organiques et inorganiques élevées, ainsi que son abondance dans les systèmes terrestres et sa stabilité (Bouazza et al. 2018) (Atkovska et al. 2016) (Belachew and Bekele 2020), entrainant par conséquent sa large utilisation, à son état brut ou modifiée, comme adsorbant efficace pour l'élimination des polluants des effluents liquides de différentes natures : 440 $mmol.kg^{-1}$ et 32 $mmol.kg^{-1}$ sont les capacités maximales d'adsorption de Cu^{2+} et Zn^{2+}, respectivement, obtenues par une bentonite algérienne naturelle (Bouazza et al. 2018), la capacité maximale de 5.85 $mg.g^{-1}$ a été notée pour l'adsorption de NH_4^+-N des eaux usées domestiques en utilisant la bentonite modifiée par l'Aluminium et le tanin (Cheng et al. 2019), la bentonite naturelle et le composite bentonite-chitine ont atteint les capacités d'adsorption 0.75 $mg.g^{-1}$ et 1.04 $mg.g^{-1}$, respectivement, pour l'élimination de NH_3 des eaux usées (Gaouar Yadi et al. 2016), 95% de Rouge de Congo a été éliminé par l'adsorption sur la bentonite modifiée par les nanoparticules de Fe_3O_4 (Belachew and Bekele 2020), la bentonite naturelle et celle modifiée par l'acide aminé ont permis de réduire la DCO à 40% et à 65.7%, respectivement, d'un lixiviat prélevé de Qazvin, Iran (Hajjizadeh et al. 2019), 76% de NH_3-N et 46% de couleur ont été adsorbés sur une bentonite naturelle lors d'un traitement du lixiviat prétraité par SBR (Farraji et al. 2015), et la

bentonite brute a offert une capacité d'adsorption de 3.41 $mg.g^{-1}$, pourtant celle modifiée par le bromure d'hexadécyltriméthylammonium a atteint 10.45 $mg.g^{-1}$ pour l'élimination de bisphénol A du lixiviat (Li et al. 2015).

II-2- Résumé de l'étude

Au cours de ce travail, nous avons étudié l'application de la bentonite brute comme adsorbant naturel à faible coût pour l'amélioration de l'élimination des polluants du lixiviat stabilisé prétraité par le procédé de Fenton. En effet, la bentonite brute a d'abord subi une caractérisation par différentes techniques, dont les résultats obtenus indiquent qu'elle est caractérisée par une surface hétérogène avec des tailles de particules irrégulières avec la présence de la montmorillonite comme composant principal. Elle présente également les caractéristiques d'un matériau mésoporeux avec une surface BET et un volume total de pores de 51,7 $m^2.g^{-1}$ et 0,11 $cm^3.g^{-1}$, respectivement. Par la suite, les tests d'adsorption du lixiviat prétraité dans le système batch ont été réalisés, où l'effet de la masse d'adsorbant, du pH initial, du temps de contact et de la température a été examiné.

Par conséquent, l'application du processus d'adsorption en tant que deuxième traitement couplé au procédé Fenton amélioré l'efficacité du traitement du lixiviat avec l'élimination de 84% pour la DCO et 98% de la couleur, en utilisant 3g de bentonite.L^{-1} à pH neutre et 35°C après 5h de traitement. Les données expérimentales ont été bien décrites avec le modèle cinétique du pseudo-second ordre et le modèle isotherme de Freundlich. Enfin, cette étude a fourni une combinaison efficace des deux procédés physicochimiques pour éliminer la majorité des polluants du lixiviat stabilisé de la ville de Fès, et qui pourraient être potentiellement utilisés pour la dépollution d'autres effluents liquides.

III- Combinaison du procédé d'aération et procédé Fenton pour le traitement du lixiviat jeune

"Treatment of landfill leachates from Fez city (Morocco) using a sequence of aerobic and Fenton processes" Scientific African Journal, 8 (2020), e00434. (El Mrabet et al. 2020a). (Voir l'article complet à la fin du Chapitre V).

III-1- Contexte

Suite aux résultats significatifs et encourageants obtenus lors du traitement du lixiviat stabilisé par différents procédés physico-chimiques seuls et combinés, notre intérêt s'est dirigé vers la mise en

œuvre des essais de traitement du lixiviat jeune. Vue la charge polluante très élevée en termes de la DBO_5 et la DCO, nous avons procédé d'abord à réduire cette charge par le traitement biologique par aération. Ensuite, ce prétraitement a été suivi par le procédé de Fenton qui a précédemment montré sa grande efficacité vis-à-vis de la réduction de la charge polluante lors du traitement du lixiviat stabilisé.

Les traitements biologiques par aération ont présenté des performances notables pour la dépollution des lixiviats. Le prétraitement par aération a atteint 80% d'élimination de l'ammoniac et 77% de la DCO du lixiviat (Sfax, Tunisie) après 18 heures de traitement à un débit d'air de 7 $L.min^{-1}$ (Smaoui et al. 2020), 10 $L.min^{-1}$ d'air à 36 heures a réduit 52% de la DCO d'un lixiviat brut de Kolkata, Inde (De et al. 2019b), 98% de l'azote ammoniacal après une durée de 4 à 9 jours de traitement du lixiviat de Biguaçu, Brésil en utilisant les débits d'air de 1800 et 3600 $L.h^{-1}$ (dos Santos et al. 2020), 96% de NH_3–N et 49% de DCO sont éliminés du lixiviat de Kolkata, Inde sous un débit d'air de 10 $L.min^{-1}$ à 48 heures (De et al. 2019a), 92% de NH_3 est dégradé du lixiviat de Avellino, Italie sous un débit d'air de 550 $L.h^{-1}$ (De Carluccio et al. 2020), 90% de NH_4^+ et 25% de DCO sont éliminés du lixiviat de Kahramanmaras, Turquie avec un débit d'air de 1.4 $L.s^{-1}$ (Cirik and Gocer 2020).

Il ressort de ces études que le traitement par aération est principalement destiné à l'abattement des fortes charges d'ammoniac sous ses différentes formes (NH_3-N et NH_4^+-N) et il est généralement utilisé comme un prétraitement combiné avec d'autres procédés secondaires et tertiaires biologiques et/ou physicochimiques (El-Gohary and Kamel 2016) (Calli et al. 2005) (Liu et al. 2015).

III-1- Résumé de l'étude

Dans la présente étude, une séquence de traitement aérobie et de processus d'oxydation de Fenton a été étudiée pour le traitement de lixiviat jeune collecté dans la décharge publique contrôlée de la ville de Fès caractérisé par une charge élevée de polluants et exprimée par des valeurs élevées en termes de DCO, DBO_5, MEST, conductivité et turbidité. Les résultats expérimentaux ont montré que le processus aérobie présente des efficacités significatives en termes d'élimination de la DCO, la DBO_5 et de la couleur, qui atteignent respectivement 41%, 31% et 57.8%.

D'autre part, des variations des concentrations de NO_3^- et NO_2^- tout au long de la période de traitement sont dues aux principaux processus réactionnels mis en jeu lors de l'aération : la nitrification (l'oxydation de l'ammoniac en nitrate) et la dénitrification (la réduction du nitrate en

azote gazeux) qui sont les deux principales voies de réaction dans le cycle naturel de l'azote (Makhatova et al. 2020) (Cano et al. 2020).

L'application du procédé d'oxydation de Fenton au lixiviat prétraité par aération a amélioré considérablement les valeurs des paramètres précédents en les augmentant à 73% de la DCO, 99.5% de la DBO_5 et 94% de la couleur, sous les conditions optimales suivantes : pH (8), Fe^{2+} (8000 $mg.L^{-1}$) et H_2O_2 (122000 $mg.L^{-1}$). Ces résultats confirment que le traitement du lixiviat jeune brut via un seul processus demeure insuffisant, en raison de la complexité et de l'hétérogénéité des composés chimiques présents dans le lixiviat. En effet, l'application du traitement par couplage séquentiel du procédé aérobie suivi de l'oxydation de Fenton s'est avérée être une combinaison émergente et probante qui a fait preuve de sa grande efficacité vis-à-vis de l'abattement de la charge polluante du lixiviat jeune.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons réalisé différents couplages séquentiels de procédés pour le traitement des lixiviats stabilisé et jeune. Les principaux résultats relevés sont :

- Procédé combiné : Coagulation/Floculation – Adsorption :

- Les performances de ce procédé combiné ont été évaluées vis-à-vis de l'abattement de la DCO, de la turbidité et de la couleur du lixiviat ;

- Les résultats obtenus ont montré que le traitement par coagulation utilisant la dose optimale de 20 $g.L^{-1}$ de $FeCl_3$ à pH = 8 entraine une réduction quasi-totale de la turbidité (95 %) et une élimination importante de la DCO (69%) ;

- Le traitement du lixiviat par la coagulation/floculation suivie de l'adsorption a permis d'atteindre 86, 96 et 93 % comme pourcentages d'élimination respectivement de la DCO, DBO_5 et de la couleur dans les conditions expérimentales optimales (1 $g.L^{-1}$ d'adsorbant, pH = 7 et 8 h d'adsorption) ;

- les isothermes d'adsorption de la DCO sont corrélées par le modèle de Langmuir ;

- Les résultats de la présente étude montrent clairement que le procédé combiné de Coagulation/Floculation – Adsorption en présence de $FeCl_3$ comme coagulant représente une technologie prometteuse pour épurer les charges polluantes de lixiviats des décharges publiques au Maroc et mériterait une attention particulière pour une éventuelle application à l'échelle industrielle.

- Procédé combiné : Fenton – Adsorption :

- La caractérisation de la bentonite par DRX, MEB-EDX, IRTF adsorption-désorption de N_2 afin d'identifier ses principaux composants et propriétés texturales.
- Le prétraitement par le procédé Fenton est réalisé sous les conditions opératoires : 2000 $mg.L^{-1}$ de Fe^{2+} et 2500 $mg.L^{-1}$ de H_2O_2 à pH = 3, ce qui a éliminé 73% de la DCO et 92% de la couleur du lixiviat brut.
- La modélisation de l'adsorption du lixiviat prétraité sur la bentonite a montré que les modèles pseudo-second ordre et Freundlich étaient les plus appropriés pour ajuster les données cinétiques expérimentales et isothermes de l'adsorption, respectivement.
- L'application du procédé de l'adsorption après le Fenton a permis d'augmenter les abattements cumulés de la DCO et de la couleur à 84% et 98%, respectivement, sous les conditions optimales : 3 $g.L^{-1}$ de bentonite, pH=5, temps de contact = 5h et T = 35 ° C.

- Procédé combiné : Aération – Fenton :

Dans cette section du chapitre, l'étude vise à appliquer un traitement combinant l'aération et le procédé Fenton au lixiviat jeune caractérisé par des teneurs élevées en DCO, DBO_5, l'indice de couleur, la matière solide totale en suspension, la conductivité et la turbidité. Le traitement biologique en aérobie joue un rôle favorable pour l'élimination de DCO, DBO_5 et la couleur avec des rendements respectifs de 41 ; 31 et 57.8%. Par ailleurs, l'oxydation par le procédé Fenton du lixiviat jeune préalablement traité en aérobie, dans les conditions optimales caractérisées par : pH = 8 ; $[Fe^{2+}]$ = 80000 mg/L et $[H_2O_2]$ = 122000 mg/L, promeut les efficacités de réduction des paramètres précédents (73% en DCO, 99.5% en DBO_5 et 94% pour la couleur).

A la lumière des résultats ci-dessus, il peut être conclu que le traitement du lixiviat jeune brut par des procédés individuels, bien qu'il mène à des résultats acceptables, reste insuffisant compte tenue de la composition complexe et hétérogène de ce lixiviat engendrée par la présence des polluants organiques récalcitrants. Cependant, la combinaison de deux ou trois processus par couplage séquentiel demeure une alternative prometteuse envers l'élimination de la majorité des polluants dont les valeurs après traitement combiné deviennent conformes aux normes marocaines des rejets liquides en vigueur.

Références bibliographiques

Ahmed FN, Lan CQ (2012) Treatment of landfill leachate using membrane bioreactors: A review. Desalination 287:41–54 . https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.12.012

Ahmed S, Joshi R, Kumar S (2020) Seasonal variation of leachate quality at active landfill sites in Delhi, India. Proc Inst Civ Eng Munic Eng 173:157–170 . https://doi.org/10.1680/jmuen.17.00039

Al-Yaqout AF, Hamoda MF, Zafar M (2005) Characteristics of wastes, leachate, and gas at landfills operated in arid climate. Pract Period Hazardous, Toxic, Radioact Waste Manag 9:97–102 . https://doi.org/10.1061/(ASCE)1090-025X(2005)9:2(97)

Amadi A, Odedede O (2019) Attenuation of contaminants in landfill leachate by lateritic soil enhanced with bentonite. Geomech Geoengin 00:1–11 . https://doi.org/10.1080/17486025.2019.1670872

Atkovska K, Bliznakovska B, Ruseska G, Bogoevski S, Boskovski B, Grozdanov A (2016) Adsorption of Fe(II) and Zn(II) ions from landfill leachate by natural bentonite. J Chem Technol Metall 51:215–222

Bahari NA, Isahak WNRW, Masdar MS, Ba-Abbad MM (2018) Optimization of the controllable crystal size of iron/zeolite nanocomposites using a Box–Behnken design and their catalytic activity. Appl Nanosci 9:209–224 . https://doi.org/10.1007/s13204-018-0920-8

Banch TJH, Hanafiah MM, Abu Amr SS, Alkarkhi AFM, Hasan M (2020) Treatment of landfill leachate using palm oil mill effluent. Processes 8: . https://doi.org/10.3390/PR8050601

Bashir MJK, Xian TM, Shehzad A, Sethupahi S, Choon Aun N, Abu Amr S (2017) Sequential treatment for landfill leachate by applying coagulation-adsorption process. Geosystem Eng 20:9–20 . https://doi.org/10.1080/12269328.2016.1217798

Belachew N, Bekele G (2020) Synergy of Magnetite Intercalated Bentonite for Enhanced Adsorption of Congo Red Dye. Silicon 12:603–612 . https://doi.org/10.1007/s12633-019-00152-2

Bencheqroun Z, Chaouki Z, Hadri M, Nawdali M, Draoui K, Valdés H, Zaitan H (2018) Removal of textile dyes from aqueous solutions using low cost Moroccan clay. IOP Conf Ser Earth Environ Sci 161:012009 . https://doi.org/10.1088/1755-1315/161/1/012009

Bencheqroun Z, El Mrabet I, Kachabi M, Nawdali M, Valdés H, Neves I, Zaitan H (2019) Removal of basic and acid dyes from aqueous solutions using cone powder from Moroccan Cypress Cupressus sempervirens as a natural adsorbent. Desalin Water Treat 166:387–398 . https://doi.org/10.5004/dwt.2019.24514

Benyoucef F, Makan A, Ghmari A El, Ouatmane A (2015) Solid household waste characterization and fresh leachate treatment: Case of Kasba Tadla city, Morocco. Environ Eng Res 20:363–369

Bhalla B, Saini MS, Jha MK (2013) Effect of Age and Seasonal Variations on Leachate Characteristics of Municipal Solid Waste Landfill. Int J Res Eng Technol 02:223–232 . https://doi.org/10.15623/ijret.2013.0208037

Bhatt AH, Karanjekar R V, Altouqi S, Sattler ML, Hossain MDS, Chen VP (2017) Estimating landfill leachate BOD and COD based on rainfall , ambient temperature , and waste composition : Exploration of a MARS statistical approach. Environ Technol Innov 8:1–16 . https://doi.org/10.1016/j.eti.2017.03.003

Biglarijoo N, Mirbagheri SA, Ehteshami M, Ghaznavi SM (2016) Optimization of Fenton process using response surface methodology and analytic hierarchy process for landfill leachate treatment. Process Saf Environ Prot 104:150–160 . https://doi.org/10.14233/ajchem.2014.17047

Borjac J, El Joumaa M, Kawach R, Youssef L, Blake DA (2019) Heavy metals and organic compounds contamination in leachates collected from Deir Kanoun Ras El Ain dump and its adjacent canal in South Lebanon. Heliyon 5:e02212 . https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e02212

Bouazza D, Miloudi H, Adjdir M, Tayeb A, Boos A (2018) Competitive adsorption of Cu (II) and Zn (II) on impregnate raw Algerian bentonite and efficiency of extraction. Appl Clay Sci 151:118–123 . https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.10.026

Calli B, Mertoglu B, Inanc B (2005) Landfill leachate management in Istanbul: Applications and alternatives. Chemosphere 59:819–829 . https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.10.064

Cano V, Vich D V., Andrade HHB, Salinas DTP, Nolasco MA (2020) Nitrification in multistage horizontal flow treatment wetlands for landfill leachate treatment. Sci Total Environ 704:135376 . https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135376

Chaouki Z (2019) Traitements des lixiviats de la décharge publique de Mediouna par des procédés hybrides impliquant la coagulation, l'adsorption et les procédés d'oxydation avancée. Université Sidi Mohamed Ben Abdellah, Maroc

Chaouki Z, Khalil F, Ijjaali M, Valdés H, Rafqah S, Sarakha M, Zaitan H (2017) Use of combination of coagulation and adsorption process for the landfill leachate treatment from Casablanca city. Desalin Water Treat 83:262–271 . https://doi.org/10.5004/dwt.2017.20743

Chaouki Z, Zaitan H, Nawdali M, Vasarevieiùs S, Mažeikiene A (2020) Oil removal from refinery wastewater through adsorption on low cost natural biosorbents. Environ Eng Manag J 19:105–112

Chen W, Luo Y, Ran G, Li Q (2019) An investigation of refractory organics in membrane bioreactor effluent following the treatment of landfill leachate by the O_3/H_2O_2 and MW/PS processes. Waste Manag 97:1–9 . https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.07.016

Cheng H, Zhu Q, Xing Z (2019) Adsorption of ammonia nitrogen in low temperature domestic wastewater by modification bentonite. J Clean Prod 233:720–730 . https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.06.079

Cheng W, Quan X, Huang X, Cheng C, Yang L, Cheng Z (2018) Enhancement of micro-filtration performance for biologically-treated leachate from municipal solid waste by ozonation in a micro bubble reactor. Sep Purif Technol 207:535–542 . https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.07.005

Chou YC, Lo SL, Kuo J, Yeh CJ (2015) Microwave-enhanced persulfate oxidation to treat mature landfill leachate. J Hazard Mater 284:83–91 . https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.10.043

Chu LM, Cheung KC, Wong MH (1994) Variations in the chemical properties of landfill leachate. Environ Manage 18:105–117 . https://doi.org/10.1007/BF02393753

Cirik K, Gocer S (2020) Performance of anaerobic membrane bioreactor treating landfill leachate. J Environ Heal Sci Eng. https://doi.org/10.1007/s40201-019-00376-9

Colombo A, Módenes AN, Góes Trigueros DE, Giordani da Costa SI, Borba FH, Espinoza-Quiñones FR (2019a) Treatment of sanitary landfill leachate by the combination of photo-Fenton and biological processes. J Clean Prod 214:145–153 . https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.12.310

Colombo A, Módenes AN, Trigueros DEG, de Medeiros BL, Marin P, Monte Blanco SPD, Hinterholz CL (2019b) Toxicity evaluation of the landfill leachate after treatment with photo-Fenton, biological and photo-Fenton followed by biological processes. J Environ Sci Heal - Part A Toxic/Hazardous Subst Environ Eng 54:269–276 . https://doi.org/10.1080/10934529.2018.1544475

De Carluccio M, Fiorentino A, Rizzo L (2020) Multi-barrier treatment of mature landfill leachate: Effect of Fenton oxidation and air stripping on activated sludge process and cost analysis. J Environ Chem Eng 8:104444 . https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104444

De S, Hazra T, Dutta A (2019a) Treatment of landfill leachate by integrated sequence of air stripping, coagulation–flocculation and adsorption. Environ Dev Sustain 21:657–677 . https://doi.org/10.1007/s10668-017-0053-3

De S, Hazra T, Dutta A (2019b) Sustainable treatment of municipal landfill leachate by combined association of air stripping, Fenton oxidation, and enhanced coagulation. Environ Monit Assess 191: . https://doi.org/10.1007/s10661-018-7171-8

Demirbilek D, Öztüfekçi Önal A, Demir V, Uslu G, Arslanoglu-Isik H (2013) Characterization and pollution potential assessment of Tunceli, Turkey municipal solid waste open dumping site leachates. Environ Monit Assess 185:9435–9449 . https://doi.org/10.1007/s10661-013-3263-7

Dia O, Drogui P, Buelna G, Dubé R (2018) Hybrid process , electrocoagulation-biofiltration for landfill leachate treatment. Waste Manag 75:391–399 . https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.02.016

dos Santos HAP, de Castilhos Júnior AB, Nadaleti WC, Lourenço VA (2020) Ammonia recovery from air stripping process applied to landfill leachate treatment. Environ Sci Pollut Res 27:45108–45120 . https://doi.org/10.1007/s11356-020-10397-9

El-Gohary FA, Kamel G (2016) Characterization and biological treatment of pre-treated landfill leachate. Ecol Eng 94:268–274 . https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2016.05.074

El Mrabet I, Benzina M, Valdés H, Zaitan H (2020a) Treatment of landfill leachates from Fez city (Morocco) using a sequence of aerobic and fenton processes. Sci African 8:e00434 . https://doi.org/10.1016/j.sciaf.2020.e00434

El Mrabet I, Benzina M, Zaitan H (2020b) Optimization of persulfate/iron(II)/UV-A irradiation process for the treatment of landfill leachate from Fez City (Morocco). SN Appl Sci 2:1042 . https://doi.org/10.1007/s42452-020-2868-z

El Mrabet I, Kachabi M, Nawdali M, Harrach A, Khalil F, Ijjaali M, Benzina M, Zaitan H (2018) Treatment of landfill leachate from Fez city (Morocco) using Fenton and photo-Fenton processes. IOP Conf Ser Earth Environ Sci 161:012025 . https://doi.org/10.1088/1755-1315/161/1/012025

El Mrabet I, Nawdali M, Rafqah S, Valdés H, Benzina M, Zaitan H (2020c) Low-cost biomass for the treatment of landfill leachate from Fez City: application of a combined coagulation–adsorption process. Euro-Mediterranean J Environ Integr 5:14 . https://doi.org/10.1007/s41207-020-00201-y

El Ouaer M, Kallel A, Kasmi M, Hassen A, Trabelsi I (2017) Tunisian landfill leachate treatment using Chlorella sp .: effective factors and microalgae strain performance. Arab J Geosci 10:457 . https://doi.org/10.1007/s12517-017-3241-4

Epold I, Trapido M, Dulova N (2015) Degradation of levofloxacin in aqueous solutions by Fenton, ferrous ion-activated persulfate and combined Fenton/persulfate systems. Chem Eng J 279:452–462 . https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.05.054

Erkan HS, Apaydin O (2015) Final treatment of young , middle-aged , and stabilized leachates by Fenton process : optimization by response surface methodology. Desalin Water Treat 54:342–357 . https://doi.org/10.1080/19443994.2014.883328

Farraji H, Zaman NQ, Abdul Aziz H, Ashraf MA, Mojiri A, Mohajeri P (2015) Landfill Leachate Treatment by Bentonite Augmented Sequencing Batch Reactor (SBR) System. Appl Mech Mater 802:466–471 . https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/amm.802.466

Gandhimathi R, Durai NJ, Nidheesh PV, Ramesh ST, Kanmani S (2013) Use of combined coagulation-adsorption process as pretreatment of landfill leachate. Iran J Environ Heal Sci Eng 10:1–7 . https://doi.org/10.1186/1735-2746-10-24

Gaouar Yadi M, Benguella B, Gaouar-Benyelles N, Tizaoui K (2016) Adsorption of ammonia from wastewater using low-cost bentonite/chitosan beads. Desalin Water Treat 57:21444–21454 . https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1119747

Ghanbarzadeh Lak M, Sabour MR, Ghafari E, Amiri A (2018) Energy consumption and relative efficiency improvement of Photo-Fenton – Optimization by RSM for landfill leachate treatment, a case study. Waste Manag 79:58–70 . https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.07.029

GilPavas E, Dobrosz-Gomez I, Gomez-García MA (2017) Coagulation- flocculation sequential with Fenton or Photo-Fenton processes as an alternative for the industrial textile wastewater treatment. J Environ Manage 191:189–197 . https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.01.015

Göde JN, Hoe D, Trevisan V, Skoronski E, Hoefling Souza D, Trevisan V, Skoronski E (2019) Application of the Fenton and Fenton-like processes in the landfill leachate tertiary treatment. J Environ Chem Eng 7:103352 . https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103352

Gu Z, Chen W, Li Q, Zhang A (2020) Treatment of semi-aerobic aged-refuse biofilter effluent

from treating landfill leachate with the Fenton method. Process Saf Environ Prot 133:32–40 . https://doi.org/10.1016/j.psep.2019.10.030

Guo XJ, Xi BD, Yu H Bin, Ma WC, He XS (2011) The structure and origin of dissolved organic matter studied by UV-vis spectroscopy and fluorescence spectroscopy in lake in arid and semi-arid region. Water Sci Technol 63:1010–1017 . https://doi.org/10.2166/wst.2011.283

Gupta A, Rajamani P (2015) Toxicity Assessment of Municipal Solid Waste Landfill Leachate Collected in Different Seasons from Okhala Landfill Site of Delhi. J Biomed Sci Eng 08:357–369 . https://doi.org/10.4236/jbise.2015.86034

Guvenc SY (2019) Optimization of COD removal from leachate nanofiltration concentrate using H_2O_2/Fe^{+2}/heat – Activated persulfate oxidation processes. Process Saf Environ Prot 126:7–17 . https://doi.org/10.1016/j.psep.2019.03.034

Hadri M, Chaouki Z, Draoui K, Nawdali M, Barhoun A, Valdés H, Drouiche N, Zaitan H (2017) Adsorption of a cationic dye from aqueous solution using low-cost moroccan diatomite: Adsorption equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. Desalin Water Treat 75:213–224 . https://doi.org/10.5004/dwt.2017.20553

Hajjizadeh M, Ghammamy S, Ganjidoust H, Farsad F (2019) Amino Acid Modified Bentonite Clay as an Eco-Friendly Adsorbent for Landfill Leachate Treatment. Polish J Environ Stud 29:4089–4099 . https://doi.org/10.15244/pjoes/114507

Hanna O-P, Gajewska M, Wojciechowska E, Pempkowiak J (2015) Chapter 8 - Landfill Leachate Treatment in Treatment Wetlands. In: Treatment Wetlands for Environmental Pollution Control. Springer, Cham, pp 143–156

Harmsen J (1983) Identification of organic compounds in leachate from a waste tip. Water Res 17:699–705 . https://doi.org/10.1016/0043-1354(83)90239-7

He L, Chen H, Wu L, Zhang Z, Ma Y, Zhu J, Liu J, Yan X, Li H, Yang L (2021) Synergistic heat/UV activated persulfate for the treatment of nanofiltration concentrated leachate. Ecotoxicol Environ Saf 208:111522 . https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.111522

Hilles AH, Abu Amr SS, Hussein RA, Arafa AI, El-Sebaie OD (2015) Effect of persulfate and persulfate/H2O2 on biodegradability of an anaerobic stabilized landfill leachate. Waste Manag 44:172–177 . https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.07.046

Hussein M, Yoneda K, Zaki ZM, Othman NA, Amir A (2019) Leachate characterizations and pollution indices of active and closed unlined landfills in Malaysia. Environ Nanotechnology, Monit Manag 12:100232 . https://doi.org/10.1016/j.enmm.2019.100232

Kachabi M, El Mrabet I, Benchekroun Z, Nawdali M, Hicham Z, Zaitan H, Kachabi M, El Mrabet I, Bencheqroun Z, Nawdali M (2019) Synthesis and adsorption properties of activated carbon from KOH-activation of Moroccan Jujube shells for the removal of COD and color from wastewater. Mediterr J Chem 8:168–178 . https://doi.org/10.13171/10.13171/MJC8319050704HZ

Karimipourfard D, Eslamloueyan R, Mehranbod N (2019) Heterogeneous degradation of stabilized landfill leachate using persulfate activation by $CuFe_2O_4$ nanocatalyst: An experimental investigation. Biochem Pharmacol 103426 .

https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103426

Khajouei G, Mortazavian S, Saber A, Zamani Meymian N, Hasheminejad H (2019) Treatment of composting leachate using electro-Fenton process with scrap iron plates as electrodes. Int J Environ Sci Technol 16:4133–4142 . https://doi.org/10.1007/s13762-018-2057-4

Kim YD, Lee DG (2009) Comparative study on leachate in closed landfill sites: Focusing on seasonal variations. J Mater Cycles Waste Manag 11:174–182 . https://doi.org/10.1007/s10163-008-0246-9

Kulikowska D, Zielińska M, Konopka K (2019) Treatment of stabilized landfill leachate in an integrated adsorption–fine-ultrafiltration system. Int J Environ Sci Technol 16:423–430 . https://doi.org/10.1007/s13762-018-1685-z

Leszczyński J (2018) Treatment of landfill leachate by using Fenton and photo-Fenton processes. J Ecol Eng 19:194–199 . https://doi.org/10.12911/22998993/89824

Li W, Hua T, Zhou Q, Zhang S, Li F (2010) Treatment of stabilized landfill leachate by the combined process of coagulation/flocculation and powder activated carbon adsorption. Desalination 264:56–62 . https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.07.004

Li Y, Jin F, Wang C, Chen Y, Wang Q, Zhang W, Wang D (2015) Modification of bentonite with cationic surfactant for the enhanced retention of bisphenol A from landfill leachate. Environ Sci Pollut Res 22:8618–8628 . https://doi.org/10.1007/s11356-014-4068-0

Liang C, Liang CP, Chen CC (2009) pH dependence of persulfate activation by EDTA/Fe(III) for degradation of trichloroethylene. J Contam Hydrol 106:173–182 . https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2009.02.008

Liang C, Wang ZS, Bruell CJ (2007) Influence of pH on persulfate oxidation of TCE at ambient temperatures. Chemosphere 66:106–113 . https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.05.026

Liu H, Yao J, Wang L, Wang X, Qu R, Wang Z (2019) Effective degradation of fenitrothion by zero-valent iron powder (Fe0) activated persulfate in aqueous solution: Kinetic study and product identification. Chem Eng J 358:1479–1488 . https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.10.153

Liu Z, Li X, Rao Z, Hu F (2018) Treatment of landfill leachate biochemical effluent using the nano-Fe_3O_4/$Na_2S_2O_8$ system: Oxidation performance, wastewater spectral analysis, and activator characterization. J Environ Manage 208:159–168 . https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.12.023

Liu Z, Wu W, Shi P, Guo J, Cheng J (2015) Characterization of dissolved organic matter in landfill leachate during the combined treatment process of air stripping, Fenton, SBR and coagulation. Waste Manag 41:111–118 . https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.03.044

Luo K, Pang Y, Li X, Chen F, Liao X, Lei M, Song Y (2019) Landfill leachate treatment by coagulation/flocculation combined with microelectrolysis-Fenton processes. Environ Technol 40:1862–1870 . https://doi.org/10.1080/09593330.2018.1432694

Ma C, Yuan P, Jia S, Liu Y, Zhang X, Hou S, Zhang H, He Z (2019) Catalytic micro-ozonation by Fe_3O_4 nanoparticles @ cow-dung ash for advanced treatment of biologically pre-treated leachate. Waste Manag 83:23–32

Mahtab MS, Islam DT, Farooqi IH (2020) Optimization of the process variables for landfill leachate treatment using Fenton based advanced oxidation technique. Eng Sci Technol an Int J In press: . https://doi.org/10.1016/j.jestch.2020.08.013

Makhatova A, Mazhit B, Sarbassov Y, Meiramkulova K, Inglezakis VJ, Poulopoulos SG (2020) Effective photochemical treatment of a municipal solid waste landfill leachate. PLoS One 15:1–22 . https://doi.org/10.1371/journal.pone.0239433

Mohammad-pajooh E, Weichgrebe D, Cuff G (2017) Municipal landfill leachate characteristics and feasibility of retrofitting existing treatment systems with deammonification – A full scale survey. J Environ Manage 187:354–364 . https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.10.061

Naveen BP, Mahapatra DM, Sitharam TG, Sivapullaiah P V., Ramachandra T V. (2017) Physico-chemical and biological characterization of urban municipal landfill leachate. Environ Pollut 220:1–12 . https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.09.002

Niu J, Zhang T, He Y, Zhou H, Zhao A, Zhao Y (2013) Pretreatment of landfill leachate using deep shaft aeration bioreactor (DSAB) in cold winter season. J Hazard Mater 252–253:250–257 . https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.02.059

Omar H, Rohani S (2015) Treatment of landfill waste, leachate and landfill gas: A review. Front Chem Sci Eng 9:15–32 . https://doi.org/10.1007/s11705-015-1501-y

Pashaki SGA, Khojastehpour M, Ebrahimi-Nik M, Rohani A (2021) Treatment of municipal landfill leachate: Optimization of organic loading rate in a two-stage CSTR followed by aerobic degradation. Renew Energy 163:1210–1221 . https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.09.010

Rastogi A, Al-Abed SR, Dionysiou DD (2009) Sulfate radical-based ferrous-peroxymonosulfate oxidative system for PCBs degradation in aqueous and sediment systems. Appl Catal B Environ 85:171–179 . https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.07.010

Renou S, Givaudan JG, Poulain S, Dirassouyan F, Moulin P (2008) Landfill leachate treatment: Review and opportunity. J Hazard Mater 150:468–493 . https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.09.077

Rodríguez S, Lorenzo D, Santos A, Romero A (2020) Comparison of real wastewater oxidation with Fenton/Fenton-like and persulfate activated by NaOH and Fe(II). J Environ Manage 255:109926 . https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.109926

Romero A, Santos A, Vicente F, González C (2010) Diuron abatement using activated persulphate: Effect of pH, Fe(II) and oxidant dosage. Chem Eng J 162:257–265 . https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.05.044

Scandelai APJ, Zotesso JP, Jegatheesan V, Cardozo-Filho L, Tavares CRG (2020) Intensification of supercritical water oxidation (ScWO) process for landfill leachate treatment through ion exchange with zeolite. Waste Manag 101:259–267 . https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.10.005

Silva TFC V, Soares PA, Manenti DR, Fonseca A, Saraiva I, Boaventura RAR, Vilar VJP (2017) An innovative multistage treatment system for sanitary landfill leachate depuration : Studies at pilot-scale. Sci Total Environ 576:99–117 . https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.10.058

Singa PK, Isa MH, Ho YC, Lim JW (2018) Treatment of hazardous waste landfill leachate using Fenton oxidation process. E3S Web Conf 34:4–9 . https://doi.org/10.1051/e3sconf/20183402034

Smaoui Y, Bouzid J, Sayadi S (2020) Combination of air stripping and biological processes for landfill leachate treatment. Environ Eng Res 25:80–87 . https://doi.org/10.4491/eer.2018.268

Smaoui Y, Chaabouni M, Sayadi S, Bouzid J (2016) Coagulation-flocculation process for landfill leachate pretreatment and optimization with response surface methodology. Desalin Water Treat 57:14488–14495 . https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1067837

Sruthi T, Gandhimathi R, Ramesh ST, Nidheesh P V. (2018) Stabilized landfill leachate treatment using heterogeneous Fenton and electro-Fenton processes. Chemosphere 210:38–43 . https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.06.172

Stefánsson A (2007) Iron(III) hydrolysis and solubility at 25°C. Environ Sci Technol 41:6117–6123 . https://doi.org/10.1021/es070174h

Tejera J, Miranda R, Hermosilla D, Urra I, Negro C, Blanco Á (2019) Treatment of a Mature Landfill Leachate : Comparison between Homogeneous and Heterogeneous. Water 11:1849

Thomas O, Theraulaz F, Vaillant S, Pouet M-F (2007) Chapter 8: Urban Wastewater. In: Thomas O, Burgess C (eds) Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry. Elsevier, pp 189–216

Touraud E, Roussy J, Domeizel M, Junqua G, Thomas O (2007) Chapter 10 Leachates and organic extracts from solids. In: Thomas O, Burgess C (eds) UV-Visible Spectrophotometry of Water and Wastewater. Elsevier, pp 243–265

Trabelsi I, Dhifallah T, Snoussi M, Ben yahmed A, Fumio M, Saidi N, Jedidi N (2011) Cascade bioreactor with submerged biofilm for aerobic treatment of Tunisian landfill leachate. Bioresour Technol 102:7700–7706 . https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.05.069

Trebouet D, Schlumpf JP, Jaouen P, Quemeneur F (2001) Stabilized landfill leachate treatment by combined physicochemical–nanofiltration processes. Water Res 35:2935–2942 . https://doi.org/10.1016/S0043-1354(01)00005-7

Tripathy BK, Ramesh G, Debnath A, Kumar M (2019) Mature landfill leachate treatment using sonolytic-persulfate/hydrogen peroxide oxidation: Optimization of process parameters. Ultrason Sonochem 54:210–219 . https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2019.01.036

Wang Y, Chen S, Yang X, Huang X, Yang Y, He E, Wang S, Qiu R (2017) Degradation of 2,2″,4,4″-tetrabromodiphenyl ether (BDE-47) by a nano zerovalent iron-activated persulfate process: The effect of metal ions. Chem Eng J 317:613–622 . https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.02.070

Wang YR, Chu W (2011) Degradation of 2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid by a novel Electro-Fe(II)/Oxone process using iron sheet as the sacrificial anode. Water Res 45:3883–3889 . https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.04.034

Weishaar JL, Aiken GR, Bergamaschi BA, Fram MS, Fujii R, Mopper K (2003) Evaluation of specific ultraviolet absorbance as an indicator of the chemical composition and reactivity of

dissolved organic carbon. Environ Sci Technol 37:4702–4708 . https://doi.org/10.1021/es030360x

Xiao S, Cheng M, Zhong H, Liu Z, Liu Y, Yang X, Liang Q (2020) Iron-mediated activation of persulfate and peroxymonosulfate in both homogeneous and heterogeneous ways: A review. Chem Eng J 384:123265 . https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123265

Xu M, Li J, Yan Y, Zhao X, Yan J, Zhang Y, Lai B, Chen X, Song L (2019) Catalytic degradation of sulfamethoxazole through peroxymonosulfate activated with expanded graphite loaded CoFe2O4 particles. Chem Eng J 369:403–413 . https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.03.075

Xu Q, Siracusa G, Di Gregorio S, Yuan Q (2018) COD removal from biologically stabilized landfill leachate using Advanced Oxidation Processes (AOPs). Process Saf Environ Prot 120:278–285 . https://doi.org/10.1016/j.psep.2018.09.014

Yao P, Peng Y (2013) Perspectives on technology for landfill leachate treatment. Arab J Chem 10:S2567–S2574 . https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.09.031

Yilmaz T, Aygün A, Berktay A, Nas B (2010) Removal of COD and colour from young municipal landfill leachate by Fenton process. Environ Technol 31:1635–1640 . https://doi.org/10.1080/09593330.2010.494692

Yong ZJ, Bashir MJK, Ng CA, Sethupathi S, Lim JW (2018) A sequential treatment of intermediate tropical landfill leachate using a sequencing batch reactor (SBR) and coagulation. J Environ Manage 205:244–252 . https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.09.068

Zhang H, Ran X, Wu X, Zhang D (2011) Evaluation of electro-oxidation of biologically treated landfill leachate using response surface methodology. J Hazard Mater 188:261–268 . https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.01.097

Zhao J, Lu XQ, Luo JH, Liu JY, Xu YF, Zhao AH, Liu F, Tai J, Qian GR, Peng B (2013) Characterization of fresh leachate from a refuse transfer station under different seasons. Int Biodeterior Biodegrad 85:631–637 . https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2013.05.012

Zrinyi N, Pham ALT (2017) Oxidation of benzoic acid by heat-activated persulfate: Effect of temperature on transformation pathway and product distribution. Water Res 120:43–51 . https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.04.066

Euro-Mediterranean Journal for Environmental Integration (2020) 5:63
https://doi.org/10.1007/s41207-020-00201-y

ORIGINAL PAPER

Low-cost biomass for the treatment of landfill leachate from Fez City: application of a combined coagulation–adsorption process

Imane El Mrabet[1] · Mostafa Nawdali[2] · Salah Rafqah[3] · Héctor Valdés[4] · Mourad Benzina[5] · Hicham Zaitan[1]

Received: 11 March 2020 / Accepted: 25 August 2020
© Springer Nature Switzerland AG 2020

Abstract

In this work, the efficiency of a novel treatment of solid-waste landfill leachate based on coagulation and then adsorption onto a natural bioadsorbent was examined. The reduction in the chemical oxygen demand (COD), biological oxygen demand (BOD_5), turbidity, and color of the leachate from the urban sanitary landfill in Fez City (Morocco) following treatment was evaluated. Ferric chloride was used as the coagulant in the coagulation–flocculation pretreatment of the leachate, and *Cupressus sempervirens* cones were employed to adsorb the contaminants in the coagulated leachate. The optimum dose of ferric chloride was found to be 20 g per liter. The resulting coagulation process reduced the COD by 69%, the BOD_5 by 60%, and the color of the leachate by 88%. Following the adsorption of the pretreated landfill leachate on *Cupressus sempervirens* cones, the COD, BOD_5, and color of the leachate were found to be 86%, 96%, and 93% lower than their original values, respectively. The adsorption capacity of the treatment q_e was calculated as 385 mg_{O_2} g^{-1} for 1 g of *Cupressus sempervirens* cones per liter under optimal adsorption conditions (including pH 7, 25 °C, and 8 h of contact time). A study of the adsorption kinetics for the COD revealed that a pseudo-second-order model provided the best fit to the experimental kinetic data, and the equilibrium data were well described by the Langmuir isotherm model. These results of the study indicate that the novel combined coagulation–adsorption treatment of landfill leachate is an inexpensive alternative to current landfill leachate treatments, and is suitable for application to industrial-scale sanitary landfills.

Keywords Landfill leachate · Coagulation · Bioadsorbent · Adsorption

Communicated by Moncef Khadraoui, Associate Editor.

✉ Imane El Mrabet
imane.elmrabet@usmba.ac.ma

✉ Hicham Zaitan
hicham.zaitan@usmba.ac.ma

Mostafa Nawdali
mostafa.nawdali@usmba.ac.ma

Salah Rafqah
rafqah@gmail.com

Héctor Valdés
hvaldes@ucsc.cl

Mourad Benzina
mourad.benzina@enis.rnu.tn

[1] Processes, Materials and Environment Laboratory (LPME), Faculty of Sciences and Technology, Sidi Mohamed Ben Abdellah University, B.P. 2202, Fez, Morocco

[2] Processes, Materials and Environment Laboratory (LPME), Polydisciplinary Faculty, Sidi Mohamed Ben Abdellah University, B.P. 1223, Taza, Morocco

[3] Laboratoire de Chimie Analytique et Moléculaire (LCAM), Faculté Polydisciplinaire de Safi, Université Cadi Ayyad, Safi, Morocco

[4] Clean Technologies Laboratory, Universidad Católica de la Santísima Concepción, Alonso de Ribera 2850, Concepción, Chile

[5] Laboratory Water, Energy and Environment (LR3E), National Engineering School of Sfax, University of Sfax, Sfax, Tunisia

Published online: 15 October 2020

Introduction

Landfill leachate is characterized by high concentrations of organic and inorganic compounds and toxic substances (Alibardi and Cossu 2018; Youcai 2018). It is considered a source of hazardous surface-water and groundwater contamination, since it can percolate through the soil, thus degrading the environment and presenting a risk to ecosystems (Joshi and Gogate 2019). To mitigate these adverse effects and ensure that landfill leachate meets liquid discharge standards, various treatment processes such as coagulation–flocculation, precipitation, advanced oxidation technologies, ion exchange, membrane filtration, adsorption, and aerobic and anaerobic treatments have been applied individually or in combination to real or simulated liquid effluents.

It has been reported that coagulation can remove 60–67% of the COD from stabilized leachate originating from the Mohammedia landfill in Morocco. Additionally, Assou et al. (2016) noted that treatment with $FeCl_3$ and $Al_2(SO_4)_3$ removed 67 and 60% of the COD, respectively, under optimal conditions (18.5 mmol Fe^{3+} L^{-1} at pH 6.5 and 5.82 mmol Al^{3+} L^{-1} at pH 5.3). A precipitation treatment investigated by Reynier et al. (2015) reduced the concentrations of Cu, pentachlorophenol (PCP), and As in landfill leachate by 39%, 84%, and 93%, respectively.

Previous studies have shown that COD removal using advanced oxidation technologies yields promising results (El Mrabet et al. 2020; Abu Amr et al. 2014; El Mrabet et al. 2018). Treatment of a stabilized leachate from Fez (Morocco) with $S_2O_8^{2-}$/Fe/UV-A removed 70% of the COD and 94% of the color (El Mrabet et al. 2020), while applying the photo-Fenton process to the same leachate achieved an 84% reduction in COD and removed > 90% of the color (El Mrabet et al. 2018).

Moreover, an ozonation treatment that required 9.42 kg_{O_3} kg_{COD}^{-1} was applied to Malaysian semi-aerobic stabilized landfill leachate, and was found to decrease the COD, NH_3–N, and color by 26.7, 7.1, and 92%, respectively (Abu Amr et al. 2014). Ion exchange using a commercial resin that removes 7643.64 mg COD g^{-1} resin has also been evaluated as a treatment for semi-aerobic stabilized landfill leachate from Malaysia (Zamri et al. 2017). When ultrafiltration membranes were included in biological treatment systems for landfill leachate in the UK, a 60% reduction in COD values was achieved, along with the removal of 61.6% and 34.3% of the chromium and nickel in the leachate, respectively (Robinson 2017). Adsorption using 3 g L^{-1} of powder activated carbon (PAC) was employed by Chaouki et al. (2017) to reduce the COD, turbidity, and color of pretreated landfill leachate from Casablanca (Morocco) by 77%, 99%, and 99.7%, respectively. The same process was also investigated to treat raw urban wastewater from Fez City (Morocco); in this method, 0.5 g L^{-1} of the activated carbon from jujube shells was found to remove 72% of the COD and 83% of the color from the leachate (Kachabi et al. 2019). An aerobic treatment of young landfill leachate (Tunisia) characterized by a relatively high biodegradability index (BOD_5/COD=0.4) was investigated by Trabelsi et al. (2011), and the total organic carbon (TOC) removal rate was found to vary between 65% and 97%, while the reduction in COD reached 92%. A study by Van Turnhout et al. (2018) indicated that 25% removal of biodegradable carbon and 27% removal of biodegradable nitrogen were possible under aerated conditions, and that reductions of 14% and 17%, respectively, could be achieved under anaerobic conditions.

The wide variety of treatment processes that have been applied to leachate can be explained by the dependence of the effectiveness of each treatment on the age and complex composition of the leachate. Consequently, it is often necessary to combine different treatment steps to increase the effectiveness of the overall treatment.

In previous studies, combined landfill leachate treatments involving coagulation–flocculation with adsorption have been shown to substantially decrease COD: a reduction of 77% was achieved using $FeCl_3$ as coagulant and PAC as an adsorbent (Chaouki et al. 2017), 86% removal was attained with coagulation–flocculation using polyferric sulfate (PFS) followed by adsorption onto PAC (Li et al. 2010), a decrease of 82% was obtained after alum coagulation–flocculation combined with adsorption onto fly ash (Gandhimathi et al. 2013), a reduction of 90% was realized after applying sequential air stripping followed by coagulation–flocculation using $FeCl_3$ and adsorption onto chitosan beads (De et al. 2019), and a decrease of 53% was achieved using $FeCl_3$ coagulation–flocculation prior to granular activated carbon (GAC) adsorption (Oloibiri et al. 2015).

In this context, the work reported in the present paper investigated the efficiency of a novel landfill leachate treatment involving sequential coagulation and then adsorption (denoted CoaAds), in which Moroccan biomass—*Cupressus sempervirens* cones (CupSem)—is used as the adsorbent to remove landfill leachate contaminants. In a recent study (Bencheqroun et al. 2019), this CupSem bioadsorbent was observed to have a high adsorption capacity for organic pollutants (methylene blue and Congo red) in aqueous solutions. The abundance and low cost of CupSem make it a strong candidate for use as a bioadsorbent to remove COD from landfill leachate.

In the present work, landfill leachate was first characterized and then pretreated with the coagulation–flocculation process using liquid $FeCl_3$ as a coagulant, optimizing the coagulant dose and the initial pH of the leachate. Then the application of the CupSem bioadsorbent to the pretreated effluent was optimized with respect to the operational

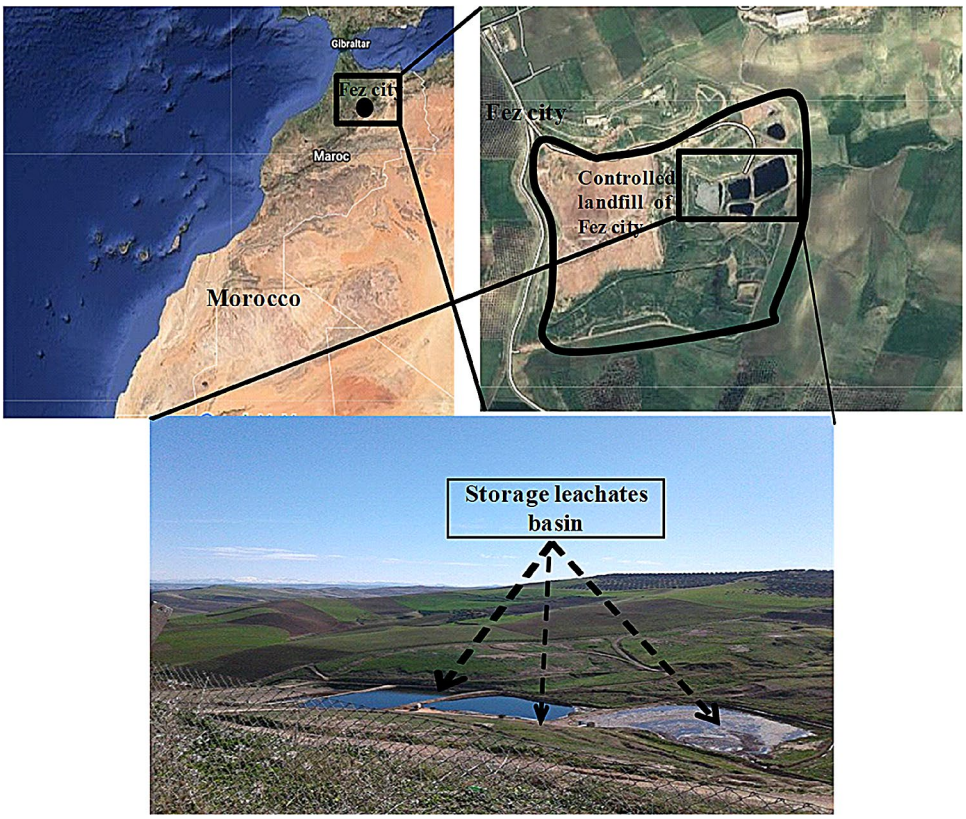


Fig. 1 Map of the location of Fez City, satellite image of the landfill in Fez, and photograph of the leachate storage basins at the landfill site

conditions (i.e., adsorbent mass, initial pH of the solution, contact time, and temperature). Treatment performance was evaluated in terms of the percentage reductions in COD, BOD_5, turbidity, sludge volume, and color.

Materials and methods

Leachate sampling

Landfill leachate samples were collected from the urban sanitary landfill of Fez City, northwestern Morocco (34°00′16.6″N, 4°55′44.5″W) (Fig. 1). The collected leachate sample was stored in opaque 25 L plastic bottles at 4 °C in order to minimize leachate decomposition caused by microbial activity.

Chemicals and materials

The coagulant—ferric chloride ($FeCl_3$), 40% w/w—was supplied in a liquid state by Cadilhac (Casablanca, Morocco).

HCl and NaOH were purchased from Sigma–Aldrich (St. Louis, MO, USA). Natural cypress cone chips from *Cupressus sempervirens* were collected from the Fez area (Morocco). The material was washed with tap water several times, and then with distilled water. After washing, it was dried at 110 °C in an oven for 24 h to eliminate volatile impurities, cut into small portions, and then crushed into 100 µm particles using a domestic mixer. The resulting powder was stored in hermetic glass bottles for future use.

Characterization of CupSem and leachate

The surface composition of the CupSem before and after the adsorption of leachate was analyzed by Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) using a VERTEX70 spectrometer, which covered the range 4000–400 cm^{-1} with a resolution of 4 cm^{-1}. Basic and acid surface sites were determined via the classical Boehm titration method (Boehm 1994). The pH of the point of zero charge (pH_{pzc}) was determined using the solid addition method (Noh and Schwarz 1989). Briefly, various solutions of NaCl (50 mL, 0.1 M) with pH values between 2 and 12 were produced, after which 0.1 g of CCS were added to each NaCl solution under nitrogen bubbling. The mixtures were then stirred for 72 h at 25 °C and the final pH was measured. The pH_{pzc} was determined graphically as the point where $pH_{final} = pH_{initial}$.

X-ray diffraction (XRD) was performed using an X'Pert PRO diffractometer ($2\theta = 0–90°$; 40 kV; 30 mA; CuKα) to study the structural properties of the bioadsorbent. The morphological surface of the CupSem was analyzed using scanning electron microscopy (Quanta 200, Thermo Fisher

Scientific) coupled with energy-dispersive X-ray spectroscopy (SEM–EDX).

Leachate samples were characterized before and after each treatment. The temperature, pH, turbidity, COD, BOD_5, UV absorbance, chloride, nitrate, nitrite, and sulfate were measured according to the standard methods for the examination of water and wastewater (Bridgewater et al. 2012). UV–visible absorption measurements were obtained using a spectrophotometer (VWR UV-6300PC) equipped with quartz cuvettes with a light path length of 1 cm. Metal concentrations were determined using inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy analysis (ICP-AES; Activa, Jobin Yvon). All leachate parameter values presented here are the averages of three replicates, and some measurements necessitated dilution.

Coagulation process

The coagulation of landfill leachate using ferric chloride was carried out using 1 L beakers in a jar-test apparatus (FP4 portable flocculator, VELP Scientifica) at room temperature. Iron(III) chloride ($FeCl_3$) was tested as a coagulant at various dosages to determine the optimal dosage and pH value that maximized the removal of turbidity, COD, and color from the leachate. Varying volumes of $FeCl_3$ (2–10 mL) were added directly to 250 mL of leachate, yielding samples containing $FeCl_3$ dosages ranging from 5 to 22 g L^{-1}. The mixture was stirred for a period of 10 min at 200 rpm and then at 40 rpm for 30 min. After that, the sludge was left to settle for 60 min in order to achieve a stable volume. Subsequently, the supernatant was collected for physicochemical measurements and for adsorption tests.

Adsorption experiments

Batch adsorption experiments were carried out to evaluate the efficiency of the bioadsorbent and to optimize the main experimental parameters: bioadsorbent dosage, pH of the solution, contact time, and temperature. The effect of bioadsorbent dosage on the COD adsorption capacity was determined by adding various amounts of bioadsorbent (0.5–14 g L^{-1}) to flasks containing 20 mL of the pretreated leachate with a fixed COD of 1400 mg O_2 L^{-1} at 25 °C.

The adsorption kinetics were examined by adding the optimal dose of CupSem to 500 mL of the pretreated leachate sample at the optimal pH. Samples were taken after various contact times ranging from 5 to 2900 min.

The effect of temperature on COD adsorption was also investigated in the range between 25 and 35 °C. At the end of each experiment, the samples were centrifuged at 4000 rpm for 10 min and the residual COD in the supernatant was analyzed. All of the parameters were fixed at their optimized values in order to maximize COD removal. The total amount of COD per unit mass of CupSem at equilibrium (q_e, mg g^{-1}), the amount of COD adsorbed at contact time t (q_t, mg g^{-1}), and the COD removal efficiency (COD removal, %) were determined, respectively, as follows:

$$q_{t,e} = \frac{(C_0 - C_{t,e})V}{m} \quad (1)$$

$$\text{COD removal} = \frac{(C_0 - C_t) \times 100}{C_0}, \quad (2)$$

where C_0 (mg/L) and $C_{t,e}$ (mg L^{-1}) are the COD concentrations at $t = 0$ and at time t or equilibrium, respectively, V is the volume of the solution (L), and m is the weight of bioadsorbent (g).

Results and discussion

Landfill leachate characterization

Table 1 summarizes the main parameters of the raw leachate from the Fez landfill. According to the Moroccan standards for liquid discharges MLDS), this leachate is characterized by very high levels of COD (6730 mg L^{-1}), BOD_5 (600 mg L^{-1}), TSS (19,128 mg L^{-1}), and turbidity

Table 1 Comparison of the physicochemical characteristics of raw landfill leachate from the Fez City landfill with the 2018 Moroccan liquid discharge standards (MLDS)

Parameter	Unit	Value (average)	MLDS
T	°C	24	30
pH	–	8	5.5–9.5
Conductivity	mS cm^{-1}	29	2700
Turbidity	NTU	248	–
TSS	mg L^{-1}	19,128	100
CN	Abs.	11.53	–
COD	mg O_2 L^{-1}	6730	500
BOD_5	mg O_2 L^{-1}	600	100
BOD_5/COD	–	0.089	–
Nitrate N	mg L^{-1}	6.58	–
Nitrite N	mg L^{-1}	6.34	–
Chloride	mg L^{-1}	7100	3010
Sulfate	mg L^{-1}	140	600
Cr	mg L^{-1}	1.736	2
Cu	mg L^{-1}	0.049	2
Fe	mg L^{-1}	1.825	5
Mn	mg L^{-1}	0.043	2
Zn	mg L^{-1}	0.200	5
Ni	mg L^{-1}	< 0.01	5

(248 NTU). The high values of these parameters may be related to the blackish color (a high color number: 11.53) of the leachate. The high COD and color number of the leachate indicate that it is highly loaded with various organic compounds (phenolic compounds, fulvic acids, aromatic hydrocarbons, carboxylic acids, and carbohydrates) (Liu et al. 2015). Another relevant characteristic is the high conductivity (29,100 µS cm^{-1}) of the leachate, which indicates that there is a large amount of dissolved inorganic material in the leachate. This inference is supported by the measured concentrations of the following ions in the leachate: Cl^- (7100 mg L^{-1}), SO_4^{2-} (140 mg L^{-1}), NO_3^- (6.58 mg L^{-1}), and NO_2^- (6.34 mg L^{-1}).

Its pH of 8 and its BOD_5/COD ratio of 0.089 (< 0.1) indicate that the landfill leachate sample is stable and that its organic matter content has low biodegradability (Baiju et al. 2018), implying that the leachate can be treated using physicochemical processes (Sruthi et al. 2018; Li et al. 2010). Heavy metals such as Cr, Cu, Fe, Mn, and Zn were also detected at concentrations of 1.736, 0.049, 1.825, 0.043, and 0.200 mg L^{-1}, respectively.

Characterization of CupSem

The spectrum of CupSem presented in Fig. 2 shows a broad and strong superimposed absorption band in the 3000–3500 cm^{-1} region, with the maximum of the band occurring at about 3350 cm^{-1}. This band may be due to overlapping bands from O–H groups in water, alcohols, phenols, or carboxylic acids and from stretching vibrations in N–H groups in aliphatic amines (Filote et al. 2016; Bulgariu and Bulgariu 2018).

Another band at 2974 cm^{-1} can be attributed to aliphatic C–H stretching in methyl and methylene groups in side chains (Haris and Sathasivam 2009). The spectrum also displays an absorption peak at 1739 cm^{-1} that corresponds to stretching vibrations of carboxyl groups (Heraldy et al. 2018; Filote et al. 2016). A peak at 1560 cm^{-1} can be assigned to conjugated hydrogen-bonded carbonyl groups, and a peak at 1454 cm^{-1} to the bending vibrations of O–H and C–H in carboxyl groups (Deniz and Aysun 2017). A band at 1040 cm^{-1} appears to be due to O–H bonds and C–OH stretching in phenolic groups (Farnane et al. 2017), –C–S in the ether groups in cellulose (Omorogie et al. 2016), or C–O–C stretching (Deniz and Aysun 2017).

Table 2 presents the chemical groups on CupSem, as identified by Boehm titration. It is noticeable that acidic (phenolic, lactonic, and carboxylic) groups are more abundant than basic groups. These results suggest that CupSem is acidic, which is consistent with its FTIR spectrum and the previously measured pH_{PZC} value (6.0).

X-ray diffraction (XRD) analysis was used to explore the crystallographic behavior of CupSem. The resulting diffraction patterns are illustrated in Fig. 3. The pattern exhibits a feature arising from the amorphous phase (carbonaceous material) of the bioadsorbent. This is in accord with the results obtained from elemental analysis (EDX; Fig. 4c), which indicated that CupSem has a high carbon percentage (42.75%). The XRD spectrum also shows two characteristic peaks from the (110) and (200) diffraction planes of crystalline cellulose at 2θ = 14.78° and 22.43°, respectively (Wu et al. 2014; Casas

Table 2 Chemical groups on the surface of CupSem

Functional groups	Carboxylic function	Lactonic function	Phenolic function	Acid function	Basic function
Value (meq L^{-1})	0.1	1.03	0.39	1.52	0.87

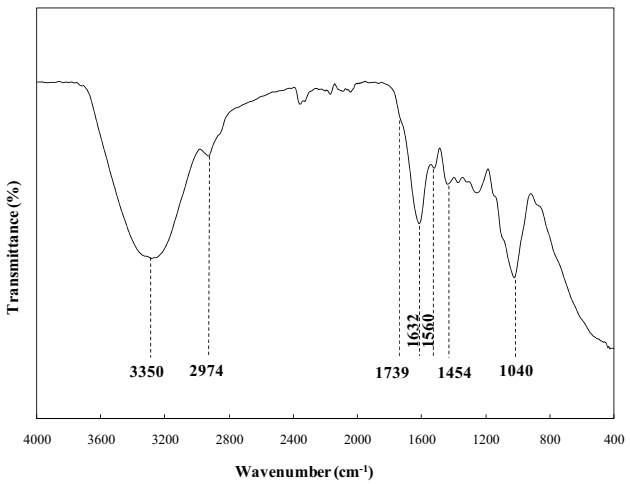


Fig. 2 FTIR spectrum of CupSem

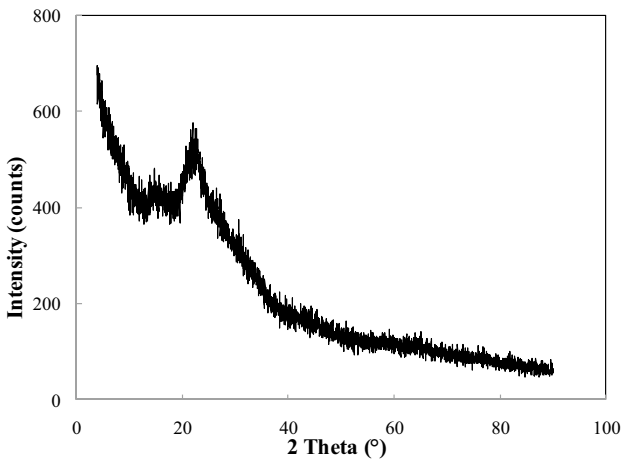


Fig. 3 XRD pattern of CupSem

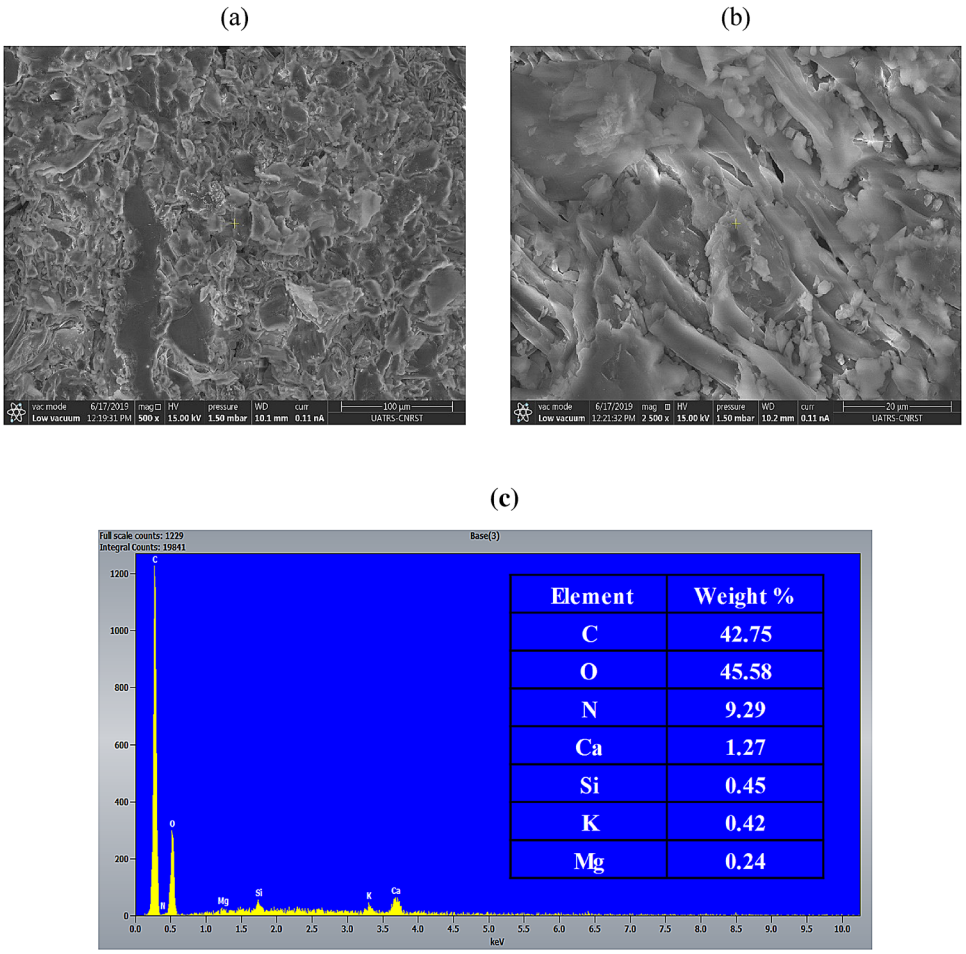


Fig. 4 Scanning electron microscopy images of CupSem (**a** ×500 and **b** ×2500) and the corresponding EDX spectrum (**c**)

et al. 2013). The presence of cellulose should enhance the adsorptive properties of CupSem, given that many studies have used cellulose-based adsorbents to remove various contaminants from aqueous solutions (Kumar et al. 2017; Maaloul et al. 2017; Liu et al. 2018a).

The surface morphology of CupSem was observed by scanning electron microscopy, as shown in Fig. 4a, b. Particles of the CupSem bioadsorbent were noted to have irregular forms and different sizes, and a well-developed surface morphology was clearly visible along with the presence of a heterogeneous porous structure.

The EDX spectrum of CupSem (Fig. 4c) confirms that carbon and oxygen are the main elements that constitute this biomass, as they produce the most intense peaks and have the highest weight percentages.

Coagulation–flocculation process

Effect of coagulant dosage

Figure 5 shows how the UV–visible spectrum of the leachate in the wavelength range 200–700 nm varied with the $FeCl_3$ dosage applied. As illustrated in Fig. 5, increasing the $FeCl_3$ dosage clearly reduced the absorbance, especially in the wavelength range 200–300 nm, which initially (i.e., before treatment) contained peaks due to polycyclic aromatic compounds and macromolecular organic matter with carbonyl

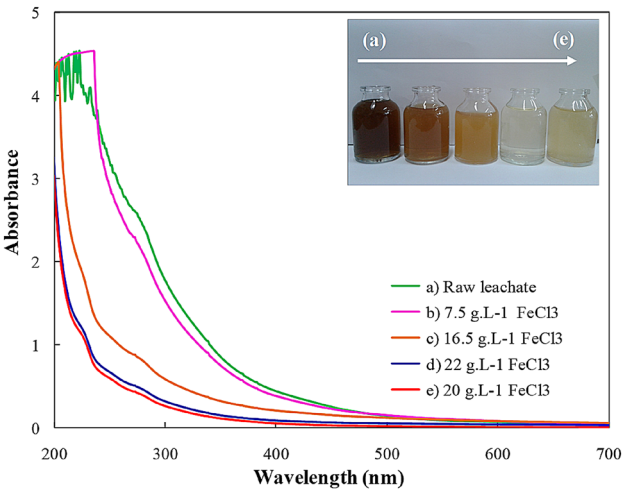


Fig. 5 Effects of $FeCl_3$ dosage on the UV–visible spectrum and color of the landfill leachate

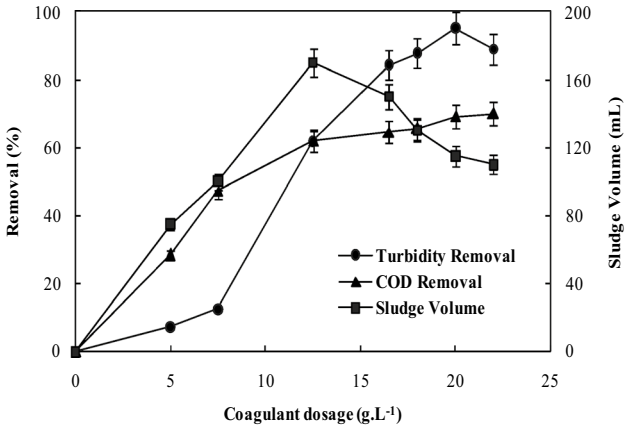


Fig. 6 Influence of the ferric chloride dosage on the turbidity and COD removal efficiencies and the resulting sludge volume

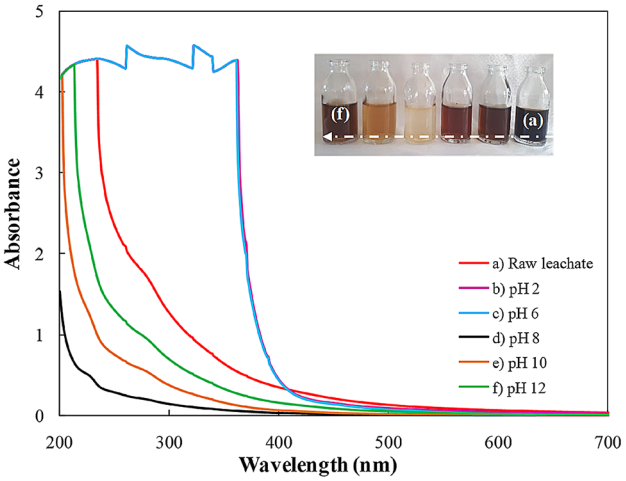


Fig. 7 Effect of initial leachate pH on the UV–visible spectrum and color of leachate treated with a $FeCl_3$ dosage of 20 g L^{-1}

groups and conjugated double bonds (Liu et al. 2018b; Luo et al. 2018). This decline in the absorbance with $FeCl_3$ dosage correlates with the visual aspects of these samples shown in the photograph in Fig. 5, where the intensity of the color of the leachate decreases as the coagulant dosage increases (dark brown → clear yellow). The weakest color intensity was observed for the sample treated with 20 g L^{-1} of $FeCl_3$. These results indicate that some of the aromatic compounds in the leachate were removed by the coagulation process when using $FeCl_3$ as a coagulant.

To further investigate the effect of the ferric chloride coagulant, its dose was varied from 5 to 22 g L^{-1}, and measurements of COD, turbidity, and sludge volume were performed. From Fig. 6, it is apparent that increasing the $FeCl_3$ dosage enhanced the COD removal efficiency from 28 to 69% and the turbidity removal efficiency from 6 to 95%. However, when the coagulant dosage was increased from 20 g L^{-1} to 22 g L^{-1}, the change in the COD removal efficiency was insignificant (+ 1%), and the turbidity removal efficiency decreased slightly to 89%. This behavior can be explained by the phenomenon of charge neutralization, where the addition of the optimal amount of Fe^{3+} neutralizes the negative charge on the suspended colloids, destabilizing them and thus enhancing the coagulation process. However, when the coagulant dosage exceeds the optimal value, the colloids restabilize due to the charge repulsion caused by the presence of excess Fe^{3+} ion (Li et al. 2010; Ishak et al. 2018).

The volume of sludge generated rose from 30 to 68% v/v (volume of sludge/volume of leachate) as the coagulant dosage was increased from 5 to 12.5 g $FeCl_3$ L^{-1}. The volume of sludge then decreased with increasing coagulant dosage until it reached 53.6% v/v for a dosage of 22 g $FeCl_3$ L^{-1}.

Overall, these results indicate that the optimum dose of ferric chloride was 20 g L^{-1}, as this dosage led to reductions in turbidity and COD of 95% and 69%, respectively.

A significant decrease in pH from 7.6 to 5.9 was observed upon increasing the $FeCl_3$ dosage from 5 to 22 g L^{-1}. This drop in pH can be explained by the highly acidic nature of $FeCl_3$ (Amokrane et al. 1997; Racar et al. 2017), as well as by the decrease in alkaline compounds present in the leachate upon adding more coagulant.

Effect of initial leachate pH on coagulation–flocculation

In order to study the effect of pH on the turbidity and COD of the leachate, the initial leachate pH was adjusted to 2, 4, 6, 10, or 12 before adding 20 g L^{-1} $FeCl_3$.

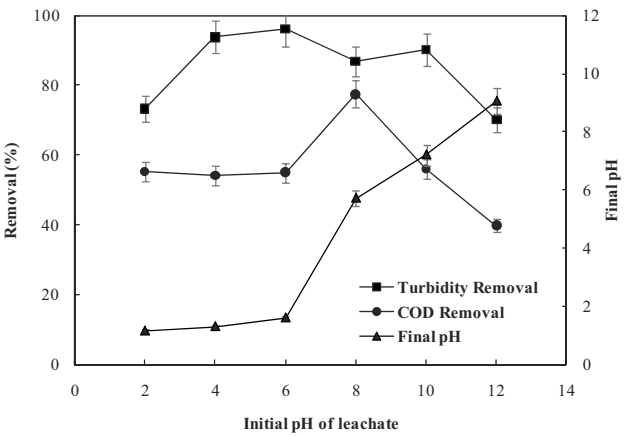


Fig. 8 Inflence of the initial pH of the raw leachate on the COD, turbidity, and pH of the leachate treated with a $FeCl_3$ dosage of 20 g L^{-1}

Figure 7 indicates the effect of the initial leachate pH on the UV–visible spectrum of the treated leachate. The results show that treated samples that initially had an acid pH (pH < 7) were characterized by high absorbance and a dark color. On the other hand, the absorbance in the wavelength range 200–400 nm was significantly lower than that of the raw leachate when the initial pH was 8, 10, or 12. In particular, the treated sample with no initial pH adjustment (i.e., pH 8) showed the lowest absorbance and the weakest color.

The results shown in Figs. 7 and 8 confirm that the optimal initial pH of the leachate is 8, which is the pH of the raw leachate without any adjustment.

Figure 8 shows the influence of the initial leachate pH on the COD, turbidity, and final pH of the treated leachate. It is worth noting that increasing the initial solution pH from 2 to 6 led to the same COD removal efficiency (almost 55%), an improvement in turbidity removal efficiency from 73 to 96%, and a final pH of ~ 1.5.

Applying an initial pH of 8 (i.e., no initial pH adjustment) led to the greatest drop in COD and turbidity (77% and 87%, respectively) and a final pH of 5.7. Increasing the leachate pH from 10 to 12 reduced the COD removal efficiency from 56% to 40% and the turbidity removal efficiency from 90% to 70%.

It is known that the $FeCl_3$ is generally most efficient as a coagulant in the pH range between 4 and 5. Under acidic conditions, ferric ions can hydrolyze and form polynuclear cations with multiple positive charges, such as $Fe(OH)^{2+}$, $Fe_2(OH)_2^{4+}$, $Fe_3(OH)_4^{5+}$, and/or other such cations (Li et al. 2010). Meanwhile, under basic conditions, the reaction between Fe^{3+} and OH^- can result in the formation of $Fe(OH)_3$, $Fe(OH)_4^-$, and $Fe(OH)^-$. Consequently, due to the negative charge on the colloids, polynuclear cations are more preferable than the species formed under basic conditions (Ishak et al. 2018), thus explaining the low COD removal at high pH values (10 and 12). However, it was reported by Gandhimathi et al. (2013) that the $Fe(OH)_3$ precipitate can trap pollutants, which explains the relatively high COD elimination efficiencies (56% and 40%) obtained at high pH values (10 and 12, respectively).

Although the optimal pH range of $FeCl_3$ is said to be 4–5, the coagulant was most efficient at a higher pH (8) in our study. This result can be explained by the fact that the colloids in the landfill leachate are negatively charged and are stable in the pH range of 5–9 (Ishak et al. 2018); high availability of negative colloids would consequently enhance the formation of macromolecular complexes between the colloids and $FeCl_3$ (Kurup et al. 2019).

In addition, several studies have investigated the optimal pH to remove the maximum amount of organic matter during the coagulation–flocculation process. The optimal pH values elucidated in those studies varied considerably: 5.2 was the optimal pH to eliminate 55.3% of the COD with 3.1 g L^{-1} of $FeCl_3$ (De et al. 2019), pH 6 and a COD:$FeCl_3$ ratio of 1:1.3 removed 70% of the COD (Ishak et al. 2018), pH 7.9 and 1.4 g L^{-1} of $FeCl_3$ reduced COD by 66% (Oloibiri et al. 2015), pH 10 and 3 g L^{-1} of $FeCl_3$ yielded a COD removal efficiency of 70% (Kumar and Bishnoi 2017), and 53.8% of the dissolved organic carbon was removed with 280 mg L^{-1} Fe(III) at pH 3 (Chu et al. 2020). This significant variation in the optimal pH could be due to the large variety of compounds in the leachate that influence the charge on the suspended solids in the leachate (Zazouli and Yousefi 2008).

In order to prepare the pretreated leachate for the adsorption tests, the initial pH was fixed at the optimal pH (8, the pH of raw leachate), and the optimal coagulant dose of 20 g $FeCl_3$ L^{-1} was applied in the raw leachate pretreatment.

Adsorption process

Effect of the bioadsorbent dosage

Experiments were carried out in which bioadsorbent dosages in the range 0.5–14 g L^{-1} were applied to leachate samples with an initial concentration of organic matter (COD) of 1400 mg O_2 L^{-1} at pH 6.86 and 25 °C until equilibrium was attained. All experiments were carried out in duplicate.

The effect of the bioadsorbent dosage on the COD adsorption capacity was examined by introducing 20 mL of the leachate sample pretreated with ferric chloride and with a fixed COD of 1400 mg O_2 L^{-1} into flasks and adding various amounts of the bioadsorbent (0.5–14 g L^{-1}) to the flasks at 25 °C.

The effects of varying the CupSem dosage on COD removal and COD adsorption are depicted in Fig. 9.

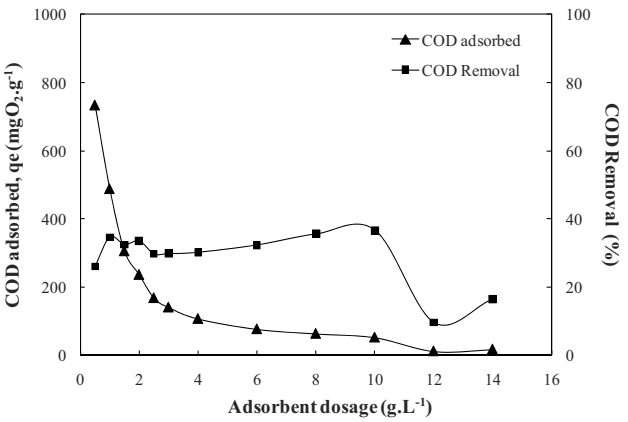


Fig. 9 Effects of the CupSem dosage on COD removal and COD adsorption (initial COD = 1400 mg L^{-1}, T = 25 °C, pH 6.86)

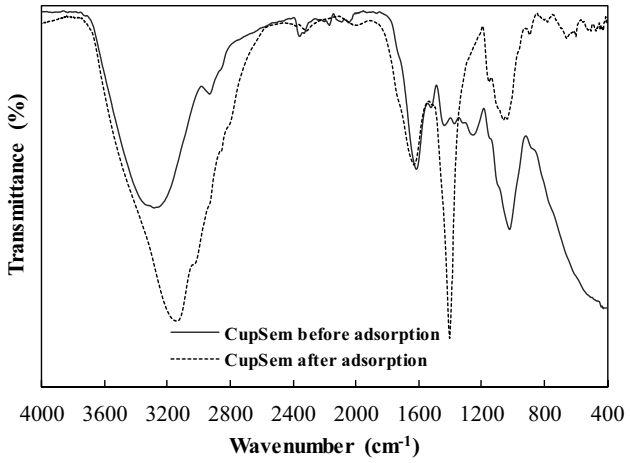


Fig. 10 FTIR spectra of CupSem before and after adsorption

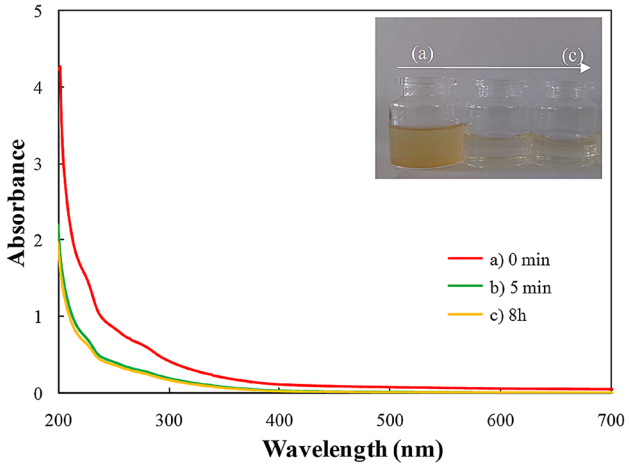


Fig. 11 UV–visible spectrum and leachate color before and during treatment involving adsorption onto CupSem: **a** 0 min, **b** 5 min, and **c** 8 h of adsorption time

As seen from Fig. 9, increasing the bioadsorbent dosage from 0.5 to 1 g L^{-1} leads to the greatest reduction in COD (35%), which is due to the high availability of adsorption sites. Increasing the bioadsorbent dosage beyond this level caused the COD removal efficiency to decrease slightly before stabilizing until the dose is increased to 10 g L^{-1}. Above this value, the COD removal efficiency drops off, probably due to bioadsorbent particle aggregation and overcrowding, which would hinder the approach of molecules to adsorption sites on the CupSem, thus lowering the amount of pollutants adsorbed per unit of bioadsorbent. Therefore, 1 g L^{-1} was considered to be the optimal dosage of bioadsorbent to be applied in subsequent tests.

The CupSem–leachate interaction was studied by performing a FTIR analysis of CupSem before and after adsorption. These FTIR spectra are presented in Fig. 10.

Comparison of the FTIR spectra of CupSem before and after adsorption in the range of 400–4000 cm^{-1} allowed us to identify the functional groups that are responsible for the removal of organic matter from the leachate. The two FTIR spectra clearly present the same functional groups, but the spectra differ in the intensities of their peaks. This can be explained by the formation of a matrix with a crosslinked network between CupSem and the organic matter in the leachate.

Adsorption kinetics

The kinetics of the adsorption process were investigated in order to determine the contact time required to reach equilibrium and to elucidate the adsorption mechanism. Experiments were conducted using a constant volume of leachate (500 mL). The initial concentration of organic matter was expressed as the COD (400 mg O_2 L^{-1}). The mass of CupSem per liter of aqueous solution was 1 g L^{-1}.

Figure 11 presents the UV–visible spectrum of the leachate as a function of contact time. The absorbance of the leachate was observed to have decreased substantially after only 5 min of adsorption onto the CupSem bioadsorbent and to have decreased slightly more after 8 h of adsorption, which explains the lack of color of the solutions obtained after 5 min and 8 h, as shown in the photograph in Fig. 11.

Figure 12 presents the variation in the amount of COD adsorbed onto the CupSem bioadsorbent versus contact time when a bioadsorbent dosage of 1 g per liter of leachate was applied. It is clear from Fig. 12 that the adsorption process initially proceeded rapidly due to the high availability of free adsorption sites at the start of treatment (Li et al. 2010; Foo et al. 2013). As the system neared equilibrium, the process

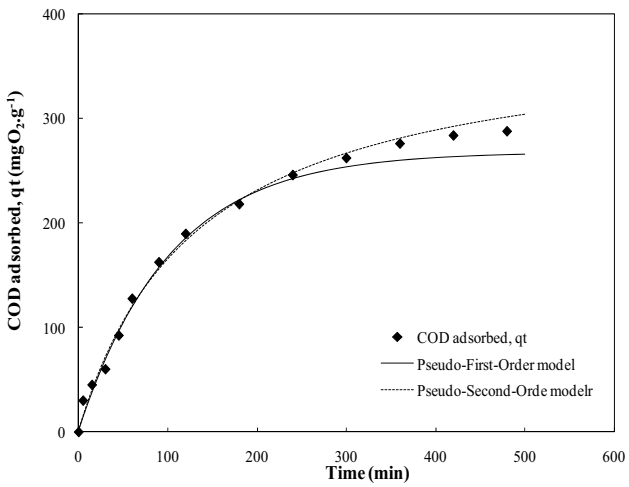


Fig. 12 Effect of contact time on the efficiency of pretreated leachate adsorption onto CupSem (initial COD = 705 mg L^{-1}, m = 1 g L^{-1}, T = 25 °C, pH 6.86)

gradually slowed. This phenomenon can be attributed to a reduction in instant solute adsorption due to a lack of available sites for COD uptake, which in turn suggests that the adsorption occurred via film diffusion (Fujiki et al. 2011). The time required to adsorb the majority of the COD and reach equilibrium was 24 h. The COD uptake profile is a single smooth and continuous curve until saturation, which suggests that a COD monolayer is formed on the CupSem surface.

In order to examine the behavior of the CupSem bioadsorbent and to identify the dominant adsorption mechanism, pseudo-first-order and pseudo-second-order models were applied to the experimental data. The models were analyzed based on the regression coefficient (R^2) and the amount of COD adsorbed at equilibrium. The pseudo-first-order kinetic model (Lagergren 1889) is

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}), \tag{3}$$

where q_t and q_e (mg g^{-1}) are the adsorption capacities at time t and equilibrium, respectively, and k_1 (min^{-1}) is the rate constant of the pseudo-first-order model, which can be obtained by plotting q_t versus t.

The pseudo-second-order kinetic model reported by Ho and Mckay (Ho and Mckay 1999) is

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t}, \tag{4}$$

where k_2 (g mg^{-1} min^{-1}) is the adsorption rate constant.

The parameters of the two kinetic models after they had been fitted to the experimental data are listed in Table 3. The regression coefficients (R^2) for the models indicate that the experimental data are fitted better by the pseudo-second-order model ($R^2 = 0.97$) than by the pseudo-first-order model ($R^2 = 0.93$), which in turn indicates that the adsorption of COD on CupSem is mainly mediated by chemical interactions—the formation of covalent bonds through the exchange of electrons between the studied bioadsorbent and the leachate compounds (Wang et al. 2019; Zarghami et al. 2016).

Table 3 Kinetic parameters for the adsorption of COD onto CupSem

Kinetic model	Parameter	Value
Pseudo-first-order model	q_e (mg g^{-1})	268
	K_1	0.0098
	R^2	0.93
Pseudo-second-order model	q_e (mg g^{-1})	385
	K_2	1.95×10^{-5}
	R^2	0.97

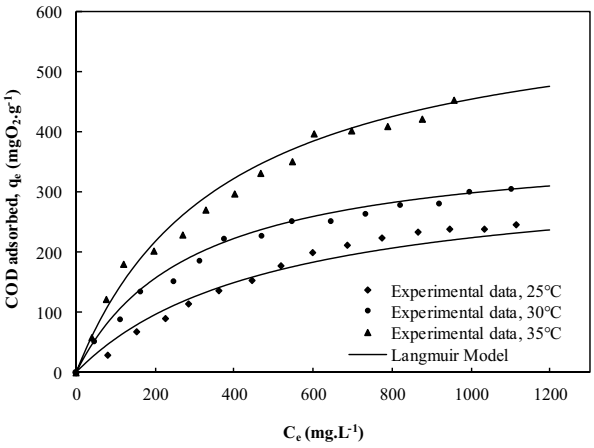


Fig. 13 Equilibrium data on the adsorption of the pretreated leachate onto the CupSem bioadsorbent (initial COD = 1400 mg L^{-1}, contact time = 24 h, m = 1 g L^{-1}, pH 6.86)

Adsorption isotherms

Adsorption models are fitted to experimental adsorption data in order to identify the interactions between the adsorbate and adsorbent surface, which can then be used to optimize the adsorption process (Hameed and Ahmad 2009; Wang et al. 2019). Thus, experimental data on the adsorption of COD onto CupSem at three different temperatures (25, 30, and 35 °C) (Fig. 13) were fitted to the Langmuir isotherm model (Langmuir 1916) in this work.

Adsorption isotherm models express the quantity of COD adsorbed per mass of CupSem, q_e (mg g^{-1}), as a function of the equilibrium COD concentration, C_e (mgO_2 L^{-1}), using the Langmuir equation,

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}. \tag{5}$$

Here, q_m (mg O_2 g^{-1}) is the maximum adsorption capacity of the bioadsorbent, which is related to the monolayer adsorption capacity, and K_L (L mg^{-1}) is the equilibrium Langmuir adsorption constant, which is related to the affinity of the adsorbed species for the binding site.

Table 4 Isotherm parameters and correlation coefficients calculated for the adsorption of pretreated leachate onto CupSem bioadsorbent

	Parameter	T = 25 °C	T = 30 °C	T = 35 °C
Langmuir	q_m (mg g^{-1})	335	384	460
	K_L (L g^{-1})	0.000385	0.0034	0.0027
	R^2	0.98	0.99	0.98

Table 5 Comparison of adsorption capacity values of different adsorbents

Adsorbent	Adsorbate	Effluent	Adsorption capacity (mg g^{-1})	Reference
CupSem	COD	Landfill leachate pretreated with coagulation–flocculation	385	Present study
Periwinkle shell-based granular activated carbon	COD	Industrial wastewater	29.55	Badmus and Audu (2009)
Granular activated carbon from tamarind fruit seed	COD	Semi-aerobic landfill leachate	64.93	Foo et al. (2013)
Commercial powder activated carbon	COD	Landfill leachate pretreated with coagulation–flocculation	182	Chaouki et al. (2017)
Prepared activated carbon from jujube shells	COD	Raw urban wastewater	1000	Kachabi et al. (2019)
Zeolite	COD	Semi-aerobic landfill leachate	2.35	Halim et al. (2010)
Biosorbent	Lead ions	Wastewater	113.84	Wen et al. (2018)
Commercial granular activated carbon	COD	Biologically pretreated leachate	62.2	Mohammad-Pajooh et al. (2018)

The amount of COD adsorbed at equilibrium (q_e) as a function of the equilibrium COD concentration (C_e) is presented in Fig. 13, and the isotherm parameters are listed in Table 4. The calculated regression coefficient $R^2 \approx 1$ for the three temperatures, indicating that the experimental data for the adsorption of COD onto CupSem are well fitted and described by the Langmuir model. This suggests that a monolayer adsorption process takes place, that the adsorption sites are identical, and that the surface of the adsorbent is homogeneous (Gupta et al. 2016; Kumar et al. 2017).

The bioadsorbent used in this work showed a relatively high adsorption capacity for COD (335 mg g^{-1}) compared with the COD adsorption capacities of other adsorbents under similar conditions, as reported in the literature (Foo et al. 2013; Halim et al. 2010; Badmus and Audu 2009). Indeed, for comparison purposes, Table 5 presents the adsorption capacities of various natural and commercial adsorbents (including CupSem) that have been utilized to remove COD from effluents. It is clear that the CupSem studied in this work has a relatively high adsorption

Table 6 Combined efficiency of the CoaAds process in terms of pollutant removal from landfill leachate

Parameter	Unit	Raw leachate	Coagulation by $FeCl_3$	Combined coagulation and adsorption	Total removal (%)
T	°C	24	24	27	–
pH	–	8	6.8	7.2	–
Conductivity	mS/cm^2	23.7	35.1	25	–
Turbidity	NTU	237	12	8	97
TSS	mg L^{-1}	19,127.5	15,080	8570	55
CN	–	2.22	0.258	0.156	93
TA	mg L^{-1}	0	0	0	–
TAC	mg L^{-1}	407	230	20	95
COD	mg L^{-1}	6734	2077	923	86
BOD_5	mg L^{-1}	600	240	25	96
Nitrates	mg L^{-1}	6.58	0.172	0.89	86
Nitrites	mg L^{-1}	6.34	0.45	2.9	54
Phosphates	mg L^{-1}	0.27	0.0012	0.001	99.9
Ammonium	mg L^{-1}	710	305	138	81
Cr	mg L^{-1}	1.74	< 0.01	< 0.01	100
Cu	mg L^{-1}	0.05	0.12	< 0.01	100
Fe	mg L^{-1}	1.82	18.09	0.1321	93
Mn	mg L^{-1}	0.04	13.39	< 0.01	100

capacity compared to the other adsorbents investigated in other research works.

Treatment efficiency

Treatment of Fez landfill leachate using a combination of the two processes described above—coagulation followed by adsorption—led to the removal of 97% of the turbidity, 55% of the TSS, 93% of the CN, 95% of the TAC, 86% of the COD, 96% of the BOD_5, 86% of the nitrates, 56% of the nitrites, 99.9% of the phosphates, 81% of the ammonium, and > 93% of the heavy metals from the leachate (Table 6). These removal efficiencies indicate that the overall CoaAds process effectively removed the majority of the pollutants from the studied landfill leachate.

Conclusion

This study demonstrated the efficiency of a novel landfill leachate treatment while also valorizing a natural material as a low-cost bioadsorbent.

The efficiency of this treatment, which involved coagulation–flocculation of the leachate coupled with adsorption onto CupSem, was evaluated in terms of COD, turbidity, and color removal. The results presented in this paper demonstrate that the coagulation pretreatment process using a dosage of 20 g L^{-1} of ferric chloride at pH 8 removed almost all of the turbidity (95%) and much of the COD (69%) from the leachate. Pretreatment of the leachate with coagulation followed by adsorption onto the natural bioadsorbent CupSem resulted in the removal of 86%, 96%, and 93% of the COD, BOD_5, and color, respectively, under optimum conditions (a bioadsorbent dosage of 1 g L^{-1}, pH 7, and a contact time of 8 h). The adsorption of COD was best described by the Langmuir isotherm model, suggesting that it may proceed via monolayer adsorption of the COD onto CupSem. Our results indicate that a combined process involving coagulation using iron chloride as the coagulant followed by adsorption onto CupSem is a promising treatment for leachate from the Fez landfill.

Author contributions All authors actively contributed to this work by analyzing, discussing, interpreting, and checking the data. They all approved this version for publication.

Compliance with ethical standards

Conflict of interest The authors declare that they have no conflict of interest to disclose.

References

Abu Amr SS, Aziz HA, Bashir MJK (2014) Application of response surface methodology (RSM) for optimization of semi-aerobic landfill leachate treatment using ozone. Appl Water Sci 4:231–239. https://doi.org/10.1007/s13201-014-0156-z

Alibardi L, Cossu R (2018) Leachate generation modeling. In: Cossu R, Stegmann R (eds) Solid waste landfilling (concepts, processes, technologies). Elsevier Inc., Oxford, pp 229–245

Amokrane A, Comel C, Veron J (1997) Landfill leachates pretreatment by coagulation-flocculation. Water Res 31:2775–2782. https://doi.org/10.1016/S0043-1354(97)00147-4

Assou M, El Fels L, El Asli A, Fakidi H, Souabi S, Hafidi M (2016) Landfill leachate treatment by a coagulation-flocculation process: effect of the introduction order of the reagents. Desalin Water Treat 57:21817–21826. https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1127779

Badmus MAO, Audu TOK (2009) Periwinkle shell: based granular activated demand (COD) in industrial wastewater. Can J Chem Eng 87:69–77. https://doi.org/10.1002/cjce.20140

Baiju A, Gandhimathi R, Ramesh ST, Nidheesh PV (2018) Combined heterogeneous electro-Fenton and biological process for the treatment of stabilized landfill leachate. J Environ Manage 210:328–337. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.01.019

Bencheqroun Z, El Mrabet I, Kachabi M, Nawdali M, Valdés H, Neves I, Zaitan H (2019) Removal of basic and acid dyes from aqueous solutions using cone powder from Moroccan Cypress *Cupressus sempervirens* as a natural adsorbent. Desalin Water Treat 166:387–398. https://doi.org/10.5004/dwt.2019.24514

Boehm HP (1994) Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. Carbon N Y 32:759–769

Bridgewater L, American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation (2012) Standard methods for the examination of water and wastewater, 22nd edn. American Public Health Association, Washington, DC

Bulgariu L, Bulgariu D (2018) Functionalized soy waste biomass—a novel environmental-friendly biosorbent for the removal of heavy metals from aqueous solution. J Clean Prod 197:875–885. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.06.261

Casas A, Alonso MV, Oliet M, Santos TM, Rodriguez F (2013) Characterization of cellulose regenerated from solutions of pine and eucalyptus woods in 1-allyl-3-methilimidazolium chloride. Carbohydr Polym 92:1946–1952. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.11.057

Chaouki Z, Khalil F, Ijjaali M, Valdés H, Rafqah S, Sarakha M, Zaitan H (2017) Use of combination of coagulation and adsorption process for the landfill leachate treatment from Casablanca City. Desalin Water Treat 83:262–271. https://doi.org/10.5004/dwt.2017.20743

Chu D, Ye Z, Chen S (2020) Interactions among low-molecular-weight organics, heavy metals, and Fe(III) during coagulation of landfill leachate nanofiltration concentrate. Waste Manag 104:51–59. https://doi.org/10.1016/j.wasman.2020.01.015

De S, Hazra T, Dutta A (2019) Treatment of landfill leachate by integrated sequence of air stripping, coagulation–flocculation and adsorption. Environ Dev Sustain 21:1–21. https://doi.org/10.1007/s10668-017-0053-3

Deniz F, Aysun R (2017) Bioremoval of malachite green from water sample by forestry waste mixture as potential biosorbent. Microchem J 132:172–178. https://doi.org/10.1016/j.microc.2017.01.015

El Mrabet I, Kachabi M, Nawdali M, Harrach A, Khalil F, Ijjaali M, Benzina M, Zaitan H (2018) Treatment of landfill leachate from Fez City (Morocco) using Fenton and photo-Fenton

processes. IOP Conf Ser Earth Environ Sci 161:1–10. https://doi.org/10.1088/1755-1315/161/1/012025

El Mrabet I, Benzina M, Zaitan H (2020) Optimization of persulfate/iron(II)/UV-A irradiation process for the treatment of landfill leachate from Fez City (Morocco). SN Appl Sci 2:1042. https://doi.org/10.1007/s42452-020-2868-z

Farnane M, Tounsadi H, Elmoubarki R, Mahjoubi FZ, Elhalil A, Saqrane S, Abdennouri M, Qourzal S, Barka N (2017) Alkaline treated carob shells as sustainable biosorbent for clean recovery of heavy metals: kinetics, equilibrium, ions interference and process optimisation. Ecol Eng 101:9–20. https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2017.01.012

Filote C, Ungureanu G, Boaventura R, Santos S, Volf I, Botelho C (2016) Green macroalgae from the Romanian coast of Black Sea: physico-chemical characterization and future perspectives on their use as metal anions biosorbents. Process Saf Environ Prot 108:34–43. https://doi.org/10.1016/j.psep.2016.06.002

Foo KY, Lee LK, Hameed BH (2013) Batch adsorption of semi-aerobic landfill leachate by granular activated carbon prepared by microwave heating. Chem Eng J 222:259–264. https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.02.032

Fujiki J, Shinomiya T, Kawakita T, Ishibashi S, Furuya E (2011) Experimental determination of fluid-film mass transfer coefficient from adsorption uptake curve. Chem Eng J 173:49–54. https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.07.035

Gandhimathi R, Durai NJ, Nidheesh PV, Ramesh ST, Kanmani S (2013) Use of combined coagulation-adsorption process as pretreatment of landfill leachate. Iran J Environ Heal Sci Eng 10:1–7. https://doi.org/10.1186/1735-2746-10-24

Gupta N, Kushwaha AK, Chattopadhyaya MC (2016) Application of potato (*Solanum tuberosum*) plant wastes for the removal of methylene blue and malachite green dye from aqueous solution. Arab J Chem 9:S707–S716. https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2011.07.021

Halim AA, Aziz HA, Johari MAM, Ariffin KS (2010) Comparison study of ammonia and COD adsorption on zeolite, activated carbon and composite materials in landfill leachate treatment. Desalination 262:31–35. https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.05.036

Hameed BH, Ahmad AA (2009) Batch adsorption of methylene blue from aqueous solution by garlic peel, an agricultural waste biomass. J Hazard Mater J 164:870–875. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.08.084

Haris MRHM, Sathasivam K (2009) The removal of methyl red from aqueous solutions using banana. Am J Appl Sci 6:1690–1700

Heraldy E, Lestari WW, Permatasari D, Arimurti DD (2018) Biosorbent from tomato waste and apple juice residue for lead removal. J Environ Chem Eng 6:1201–1208. https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.12.026

Ho YS, Mckay G (1999) Pseudo-second order model for sorption processes. Process Biochem 34:451–465

Ishak AR, Hamid FS, Mohamad S, Tay KS (2018) Stabilized landfill leachate treatment by coagulation-flocculation coupled with UV-based sulfate radical oxidation process. Waste Manag 76:575–581. https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.02.047

Joshi SM, Gogate PR (2019) Treatment of landfill leachate using different configurations of ultrasonic reactors combined with advanced oxidation processes. Sep Purif Technol 211:10–18. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.09.060

Kachabi M, El Mrabet I, Benchekroun Z, Nawdali M, Zaitan H (2019) Synthesis and adsorption properties of activated carbon from KOH-activation of Moroccan jujube shells for the removal of COD and color from wastewater. Mediterr J Chem 8:168–178. https://doi.org/10.13171/10.13171/MJC8319050704HZ

Kumar SS, Bishnoi NR (2017) Coagulation of landfill leachate by $FeCl_3$: process optimization using Box-Behnken design (RSM). Appl Water Sci 7:1943–1953. https://doi.org/10.1007/s13201-015-0372-1

Kumar R, Sharma RK, Singh AP (2017) Cellulose based grafted biosorbents—journey from lignocellulose biomass to toxic metal ions sorption applications—a review. J Mol Liq 232:62–93. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.02.050

Kurup GG, Adhikari B, Zisu B (2019) Treatment performance and recovery of organic components from high pH dairy wastewater using low-cost inorganic ferric chloride precipitant. J Water Process Eng 32:100908. https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.100908

Lagergren S (1889) About the theory of so called adsorption of soluble substances. K Sven Vetenskapsakademiens 24:4–5

Langmuir I (1916) The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids. J Am Chem Soc 38:2221–2295. https://doi.org/10.1021/ja02268a002

Li W, Hua T, Zhou Q, Zhang S, Li F (2010) Treatment of stabilized landfill leachate by the combined process of coagulation/flocculation and powder activated carbon adsorption. Desalination 264:56–62. https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.07.004

Liu Z, Wu W, Shi P, Guo J, Cheng J (2015) Characterization of dissolved organic matter in landfill leachate during the combined treatment process of air stripping, Fenton, SBR and coagulation. Waste Manag 41:111–118. https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.03.044

Liu Y, Ying D, Sanguansri L, Cai Y, Le X (2018a) Adsorption of catechin onto cellulose and its mechanism study: kinetic models, characterization and molecular simulation. Food Res Int 112:225–232. https://doi.org/10.1016/j.foodres.2018.06.044

Liu Z, Li X, Rao Z, Hu F (2018b) Treatment of landfill leachate biochemical effluent using the nano-Fe_3O_4/$Na_2S_2O_8$ system: oxidation performance, wastewater spectral analysis, and activator characterization. J Environ Manage 208:159–168. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.12.023

Luo K, Pang Y, Li X, Chen F, Liao X, Lei M, Song Y (2018) Landfill leachate treatment by coagulation/flocculation combined with microelectrolysis–Fenton processes. Environ Technol. https://doi.org/10.1080/09593330.2018.1432694

Maaloul N, Oulego P, Rendueles M, Ghorbal A, Díaz M (2017) Novel biosorbents from almond shells: characterization and adsorption properties modeling for Cu(II) ions from aqueous solutions. J Environ Chem Eng 5:2944–2954. https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.05.037

Mohammad-Pajooh E, Turcios AE, Cuff G, Weichgrebe D, Rosenwinkel K, Vedenyapina MD, Sharifullina LR (2018) Removal of inert COD and trace metals from stabilized landfill leachate by granular activated carbon (GAC) adsorption. J Environ Manage 228:189–196. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.09.020

Noh SJ, Schwarz AJ (1989) Estimation of the point of zero charge of simple oxides by mass titration. J Colloid Interface Sci 130:157–164

Oloibiri V, Ufomba I, Chys M, Audenaert WTM, Demeestere K, Van Hulle SWH (2015) A comparative study on the efficiency of ozonation and coagulation-flocculation as pretreatment to activated carbon adsorption of biologically stabilized landfill leachate. Waste Manag 43:335–342. https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.06.014

Omorogie MO, Babalola JO, Song W, Ru J, Unuabonah EI (2016) Efficient chromium abstraction from aqueous solution using a low-cost biosorbent: *Nauclea diderrichii* seed biomass waste. J Saudi Chem Soc 20:49–57. https://doi.org/10.1016/j.jscs.2012.09.017

Racar M, Dolar D, Špehar A, Kraš A, Košutić K (2017) Optimization of coagulation with ferric chloride as a pretreatment for fouling reduction during nanofiltration of rendering plant secondary effluent. Chemosphere 181:485–491. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.04.108

Reynier N, Coudert L, Blais J, Mercier G, Besner S (2015) Treatment of contaminated soil leachate by precipitation, adsorption

and ion exchange. J Environ Chem Eng 3:977–985. https://doi.org/10.1016/j.jece.2015.03.002

Robinson T (2017) Removal of toxic metals during biological treatment of landfill leachates. Waste Manag 63:299–309. https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.12.032

Sruthi T, Gandhimathi R, Ramesh ST, Nidheesh PV (2018) Stabilized landfill leachate treatment using heterogeneous Fenton and electro-Fenton processes. Chemosphere 210:38–43. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.06.172

Trabelsi I, Dhifallah T, Snoussi M, Benyahmed A, Fumio M, Saidi N, Jedidi N (2011) Cascade bioreactor with submerged biofilm for aerobic treatment of Tunisian landfill leachate. Bioresour Technol 102:7700–7706. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.05.069

van Turnhout AG, Brandstätter C, Kleerebezem R, Fellner J, Heimovaara TJ (2018) Theoretical analysis of municipal solid waste treatment by leachate recirculation under anaerobic and aerobic conditions. Waste Manag 71:246–254. https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.09.034

Wang Z, Gao M, Li X, Ning J, Zhou Z, Li G (2019) Efficient adsorption of methylene blue from aqueous solution by graphene oxide modified persimmon tannins. Mater Sci Eng C 108:110196. https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.110196

Wen X, Du C, Zeng G, Huang D, Zhang J, Yin L, Tan S, Huang L, Chen H, Yu G, Hu X, Lai C, Xu P, Wan J (2018) A novel biosorbent prepared by immobilized *Bacillus licheniformis* for lead removal from wastewater. Chemosphere 200:173–179. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.02.078

Wu X, Lu C, Zhou Z, Xiong R, Zhang X (2014) Green synthesis and formation mechanism of cellulose nanocrystal-supported gold nanoparticles with enhanced catalytic performance. Environ Sci Nano 1:71–79. https://doi.org/10.1039/c3en00066d

Youcai Z (2018) Leachate generation and characteristics (Chap. 1). In: Pollution control technology for leachate from municipal solid waste. Elsevier BV, Oxford, pp 1–30

Zamri MFMA, Kamaruddin MA, Yusoff MS, Aziz HA, Foo KY (2017) Semi-aerobic stabilized landfill leachate treatment by ion exchange resin: isotherm and kinetic study. Appl Water Sci 7:581–590. https://doi.org/10.1007/s13201-015-0266-2

Zarghami Z, Akbari A, Mohammad A, Ali M (2016) Design of a new integrated chitosan-PAMAM dendrimer biosorbent for heavy metals removing and study of its adsorption kinetics and thermodynamics. Bioresour Technol 205:230–238. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.01.052

Zazouli MA, Yousefi Z (2008) Removal of heavy metals from solid wastes leachates coagulation-flocculation process. J Appl Sci 8:2141–2147. https://doi.org/10.3923/jas.2008.2142.2147

Accepté pour publication dans le journal "Desalination and water treatment" avec (In press, 2021)

Treatment of landfill leachate from Fez City by combined Fenton and adsorption processes using Moroccan bentonite clay

Imane EL MRABET[a*], Mourad BENZINA[b], Hicham ZAITAN[a*]

[a] *Processes, Materials and Environment Laboratory (LPME), Department of Chemistry, Faculty of Sciences and Technology of Fez, Sidi Mohamed Ben Abdellah University, Morocco, emails: imane.elmrabet@usmba.ac.ma (I. El Mrabet), hicham.zaitan@usmba.ac.ma (H. Zaitan)*

[b] *Laboratory of Water Energy Environment, National School of Engineers of Sfax, University of Sfax, Tunisia, e-mail: mourad.benzina@enis.rnu.tn*

[*]Corresponding authors at: Processes, Materials and Environment Laboratory (LPME), Faculty of Sciences and Technology, Sidi Mohamed Ben Abdellah University, B.P. 2202, Fez, Morocco
E-mail addresses: imane.elmrabet@usmba.ac.ma ; hicham.zaitan@usmba.ac.ma

Abstract

This work deals with the study of the feasibility of landfill leachate treatment (Fez city, Morocco), using sequential processes combining Fenton and adsorption onto natural local bentonite clay. Thus, the operational conditions of the Fenton process were firstly optimized with 2000 $mg.L^{-1}$ of Fe^{2+} and 2500 $mg.L^{-1}$ of H_2O_2 at pH=3, which removed 73% of the chemical oxygen demand (COD) and 92% of the color from the raw leachate. Then, raw Moroccan bentonite was characterized by nitrogen adsorption-desorption, scanning electron microscopy (SEM-EDX) analysis, X-ray diffraction (XRD), and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The results indicate that the bentonite is characterized by a heterogeneous surface with irregular particle sizes and the presence of the montmorillonite as the major component. The bentonite presented characteristics of mesoporous material with Brunauer-Emmet-Teller (BET) surface area and total volume of pores of 51.7 $m^2.g^{-1}$ and 0.11 $cm^3.g^{-1}$, respectively.

The natural bentonite clay was used as an adsorbent for the pretreated leachate (PL). The effect of adsorbent dosage, effluent pH, contact time, and temperature on the adsorption efficiency was investigated. Pseudo-second-order and Freundlich were the most suitable models to fit the experimental kinetic and the isotherm data of the adsorption, respectively.

Therefore, 73% of COD and 96.5% of color removal were observed in Fenton treatment alone. The application of the Fenton process (2500 $mg.L^{-1}$ of H_2O_2, 2000 $mg.L^{-1}$ of Fe^{2+}, pH 3, and 1 h of contact time) coupled with adsorption (3 $g.L^{-1}$ of bentonite dosage, pH 5 and 5 h of contact time, and T=35°C) has achieved a total COD and color removal of 84% and 98%, respectively. This indicates that the combination process that involves Fenton followed by the adsorption process onto natural bentonite adsorbent would be an ideal option for leachate treatment.

Keywords: Landfill leachate, Fenton, Adsorption, Natural Bentonite, COD.

I- Introduction

In Morocco, only 10% of solid wastes are recycled, though, the large part is mainly managed by municipal landfills. However, leachate resulting from this management way presents major secondary pollution, because of its high and complex pollutants load. Therefore, the huge amounts of leachate present an extreme contamination risk for soil, groundwater, and surface water.

Thus, the treatment of this leachate is highly required before discharging it into the environment.

Indeed, there has been a growing interest in developing various methods, single or combined, for leachate contaminants elimination according to its age and composition [1-5]. For instance, Azmi et al. used sugarcane bagasse activated carbon as an adsorbent to reduce 83.61% of COD from anaerobic stabilized landfill leachate [6]. A study by Assou et al. indicated that the coagulation–flocculation process by $FeCl_3$ and $Al_2(SO_4)_3$ reached 67 and 60%, respectively, in terms of the COD yields [7]. Anoxic aged refuse-based bioreactor (ARB) for biological leachate pretreatment studied by Hassan et al. allowed a COD removal of 72% [8]. Li et al. assessed the treatment of landfill leachate which achieved 85% of COD removal using electrocoagulation [9]. The chemical oxidation by $S_2O_8^{2-}/Fe^{2+}$/UV-A removed 70% of COD from stabilized landfill leachate [10]. Cherni et al. noted that the application of the photocatalytic process with TiO_2/Ag nanocomposite to removes 70% of COD from Tunisian landfill leachate [11].

Moreover, many other studies reported a high performance of the Fenton process for leachate treatment, as one of AOPs (Advanced Oxidation Processes). Hence, the treatment by Fenton process removed the majority of the COD from leachate of different countries landfills: 69% (Tehran, Iran) [12], 55.91% (Golestan, Iran) [13], 85% (Ganzhou Refuse Landfill, Jiangxi Province of China) [14], 75% (Barcelona, Spain) [15], 80% (Slovenia) [16], 70% (Florida, USA) [17], and 54-98% (Istanbul, Turkey) [1]. Nevertheless, the significant values in terms of COD percentage removal obtained by the single Fenton process do not necessarily mean that the reached COD value meets the strict standards for direct discharging of the liquids into the environment. Therefore, applying the adsorption process is generally suggested as a secondary treatment step to remove the residual contaminants.

In this sense, the use of natural adsorbents is becoming increasingly relevant for contaminants removal from wastewater due to their high availability, sustainability, and eco-friendly efficiency [18-20]. Among these, the bentonite clay is considered one of the most efficient adsorbents widely assessed by review bibliography in its raw or modified form used in the

wastewater treatment [21-24]. This clay provided excellent adsorption capacities for pollutants' removal from real and synthetic liquid effluents [25-29]. According to Derakhshani et al. the commercial nanoparticles of bentonite were successfully used to remove humic acid reaching the adsorption capacity of 21.58 $mg.g^{-1}$ [26]. The retention of bisphenol A from landfill leachate was studied by Li et al. using raw commercial bentonite that achieved an adsorption capacity of 3.41 $mg.g^{-1}$, while the modification of the same bentonite with cationic surfactant hexadecyl trimethyl ammonium bromide (HTAB) enhanced the retention capacity 10.45 $mg.g^{-1}$ [28]. Hajjaji et al. reported that the adsorption capacities of MB and Zn ions by raw bentonite were about 2.2 and 1.1 $mmol.g^{-1}$ of natural bentonite, while the acid-activation of the bentonite reduced the maximum uptake of MB and Zn ions by 30 and 95% [30]. Huang et al. synthesized organobentonite to enhance the removal of dyes, where the maximum adsorption capacity was noticed at 173.5 $mg.g^{-1}$ and 157.4 $mg.g^{-1}$ for Rhodamine B and Acid red 1, respectively [31]. Natural bentonite clay modified with calcium had a great efficiency for metal ions removal from wastewaters, which removed 73% of Cd(II) and 100% of Pb(II) as described by Meneguin et al. [32]. The synthesis of Fe_3O_4/Bentonite nanocomposite was investigated by Khatamian et al. and reached a great potential for the removal of nitrate (79%) BOD (84.88%) and COD (88.8%) from the industrial wastewater [23].

In the same context, the current work aims to investigate the potentiality of Moroccan raw bentonite as a natural adsorbent for the enhancement of COD removal from pretreated leachate (PL) (Fez landfill, Morocco) by Fenton process, and which optimal parameters were already determined in our previous work [33]. Thus, the characterization of raw bentonite was conducted using X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared (FTIR), scanning electron microscopy coupled to energy dispersive X-ray spectroscopy (SEM-EDX), and N_2 adsorption-desorption. Afterwards, the main parameters affecting the adsorption process were optimized, mainly: adsorbent mass, initial pH leachate, time contact, and temperature, in terms of COD removal from the PL sample.

II- Experimental

II-1- Chemicals and materials

The chemicals used in the experiments of this study for leachate treatment were all recognized analytical reagents grade and supplied by Sigma-Aldrich: Ferrous sulphate ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$); hydrogen peroxide (H_2O_2, 30% (w/w)); sulfuric acid (H_2SO_4); sodium hydroxide (NaOH).

The natural bentonite clay used for adsorption step was provided from the northeastern Rif region of Morocco.

II-2- Leachate Sampling

Landfill leachate samples were collected from Fez city urban sanitary landfill, northwestern Morocco (34°00'16.6'N 4°55'44.5'W) (Fig.1). The collected leachate sample was stored into 25 L opaque plastic bottles at 4°C in order to minimize leachate decomposition caused by microbial activity.

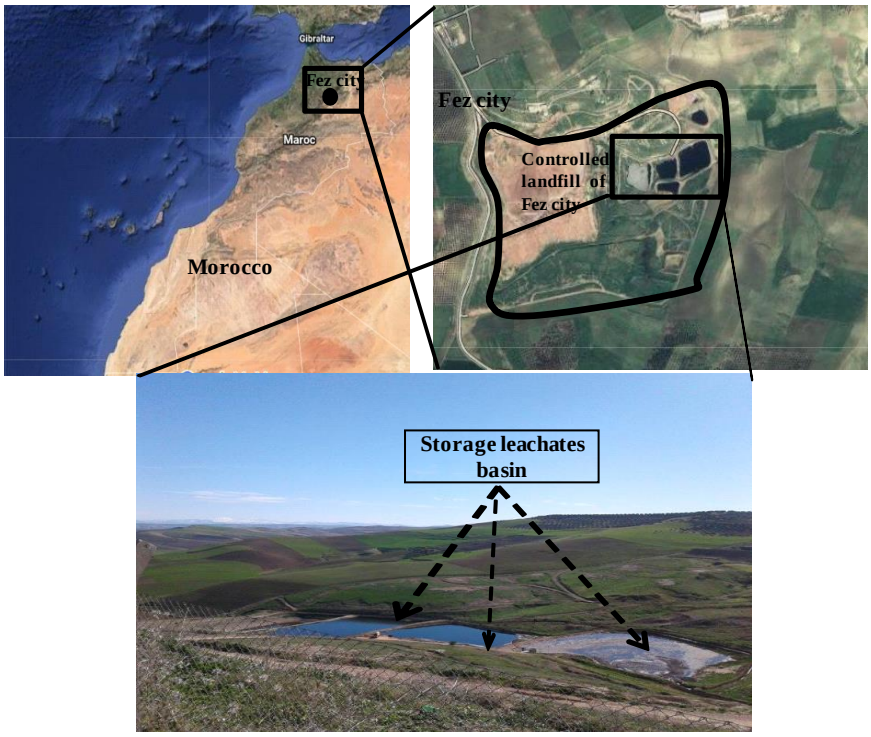


Fig. 1. Satellite image of the controlled landfill in Fez and photograph of the leachate storage basins at leachate.

II-2- Leachate characterization

The physicochemical characteristics of landfill leachate and the treatment by the Fenton process were described in our previous study [33]. The main parameters were measured according to the standard methods for the examination of water and wastewater [34]. Turbidity was determined using a turbid-meter « HI 88713 - ISO HANNA ». Chlorides concentration was quantified by volumetric dosage using Mohr method. N-nitrate, N-nitrite, and sulphate were measured with the spectrophotometric method at 415, 435, and 650 nm, respectively. The measurement of COD was carried out using the spectrophotometric method based on the determination of potassium dichromate excess at 600 nm [35]. UV–visible absorption measurements were obtained using a UV2300 II spectrophotometer with 1cm quartz cells. Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy analysis ICP-AES (Activa, Jobinyvon) was used to quantify the concentration of metals.

Due to the complex composition of landfill leachate, COD is considered as the major indicator of organic pollution in landfill leachate and used to evaluate the efficiency of the applied treatment processes. Noting also that some measurements required leachate sample dilutions.

II-3- Adsorbent preparation and characterization

The natural bentonite was firstly crushed, washed several times with distilled water, dried at 110°C for 24h, and was finally ground into a powder (<20 μm) ready to use for the characterization and the adsorption tests.

The specific surface area and pore diameter of the adsorbent were measured with ASAP 2020 Micromeritics sorption analyzer based on N_2 adsorption/desorption at 77K in a relative pressure range of P/P_0=0.06 – 0.3 and described by Brunauer-Emmett-Teller (BET) theory [36]. The total pore volume was determined from the adsorbed N_2 volume at P/P_0=0.9. Before the nitrogen sorption measurement, the bentonite sample was degassed at 120 °C in a vacuum condition for 24 h.

Bentonite was characterized using a powder X-ray diffractometer (X'pert-PRO) with CuKα radiation (30 mA, 40 kV). The surface morphology and chemical composition of bentonite surface were investigated using scanning electron microscopy (SEM) coupled with an energy dispersive X-ray analyzer (EDX) (Quanta 200).

The bentonite was also characterized by Fourier Transform Infrared (FTIR) spectrophotometer (VERTEX 70) in a wavenumber range of 400-4000 cm^{-1} for analyzing the functional groups present on the adsorbent surface.

II-4- Fenton process

Firstly, the raw leachate sample was pretreated using the optimal conditions obtained during our previous study [33]: 2500 $mg.L^{-1}$ of H_2O_2, 2000 $mg.L^{-1}$ of Fe^{2+}, pH=3, and 1h of contact time, following the experimental protocol reported in the same work.

The pretreated sample was finally neutralized at pH=7 using 1M NaOH. A stock solution was prepared (COD=1400 $mg.L^{-1}$), denoted as PL, and preserved in an opaque flask at 4°C to be used for the adsorption tests.

II-5- Adsorption process

In order to evaluate the adsorbent mass effect, a fixed volume of this sample was poured into a series of opaque flasks and increasing amounts of bentonite were added. The mixture was stirred at 200 rpm at room temperature. Then, the samples were centrifuged in order to analyze the residual concentration of the COD and UV-Visible spectrum.

The same procedure was followed to study the pH effect using a fixed adsorbent dosage and adjusted leachate pH values (2-12) using 1M H_2SO_4 or 1M NaOH solutions. Afterwards, the kinetic of adsorption was investigated under the optimal conditions of mass bentonite and leachate pH. Finally, the temperature effect was studied at 3 levels (25, 30, and 35°C) in order to study the isotherm mechanism.

II-5-1- Evaluation of the bentonite performance

The COD removal in terms of percentage was obtained by the following equation:

$$COD \text{ Removal } (\%) = \frac{COD_i - COD_{e,t}}{COD_i} \cdot 100 \qquad (1)$$

The adsorbed amount of organic compounds of the leachate sample ($mg.g^{-1}$) at equilibrium (q_e) and at a different time (q_t) was calculated using the following formula:

$$q_{e,t} = \frac{(COD_i - COD_{e,t}).V}{m} \qquad (2)$$

where, COD_i is the initial COD value of PL and $COD_{e,t}$ at equilibrium and at a different moment of adsorption ($mg.L^{-1}$), V is the sample leachate volume (L) and m is the bentonite mass (g).

II-5-2- Kinetic study

In order to examine the kinetic experimental data and to interpret the adsorption behavior, pseudo-first order and pseudo-second order kinetic models were applied and analyzed based on the regression coefficient (R^2).

The pseudo-first order is given by the expression of Lagergren with the following equation [37]:

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \qquad (3)$$

While, the equation corresponding to the pseudo-second order is expressed as the following:

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \qquad (4)$$

where t is the contact time (min), q_e and q_t are the adsorbed amounts ($mg.g^{-1}$) of COD from PL leachate onto raw bentonite at equilibrium and different time of adsorption, respectively. k_1 (min^{-1}) and k_2 ($g.mg^{-1}.min^{-1}$) are the adsorption rate constant related to pseudo-first and pseudo-second order, respectively.

II-5-3- Isotherm study

The Langmuir and Freundlich models have been used for the experimental adsorption data modeling. In fact, these adsorption isotherms allow designing the leachate adsorption system

onto raw bentonite by investigating the adsorbent surface properties and describing the adsorbent-adsorbate affinity [29,38].

Langmuir isotherm model is expressed by the following equation [39]:

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1+K_L C_e} \quad (5)$$

where q_e ($mg.g^{-1}$) is the adsorbed amount at equilibrium, C_e is the equilibrium leachate COD ($mg.L^{-1}$), K_L ($L.mg^{-1}$) is the Langmuir constant related to the energy of adsorption and q_{max} ($mg.g^{-1}$) is the maximum adsorption capacity.

While Freundlich model is represented by the following expression [40]:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (6)$$

where K_F is Freundlich constant related to the adsorption capacity and n is the heterogeneity factor related to adsorption intensity.

III- Results and discussion

III-1- Bentonite characterization

III-1-1- N_2 gas adsorption-desorption analysis

The adsorption efficiency is highly related to the specific surface area and the porosity of the adsorbent. Thereafter, the N_2 low-temperature adsorption-desorption isotherm was applied using the BET equation [41] to determine the specific surface area (S_{BET}= 51.7 $m^2.g^{-1}$), the average pore diameter (82.7 Å), and the total pore volume of the bentonite (0.11 $cm^3.g^{-1}$).

Moreover, Fig. 2 illustrates the N_2 adsorption-desorption isotherm of bentonite adsorbent. The bentonite sample shows a type IV isotherm which presents a remarkable hysteresis loops of H4 at (P/P°>0.4) associated with capillary condensation indicating that the raw bentonite is characterized by a mesoporous structure [42,43]. The mesopores are predominant in the bentonite as indicated by the pore size distribution.

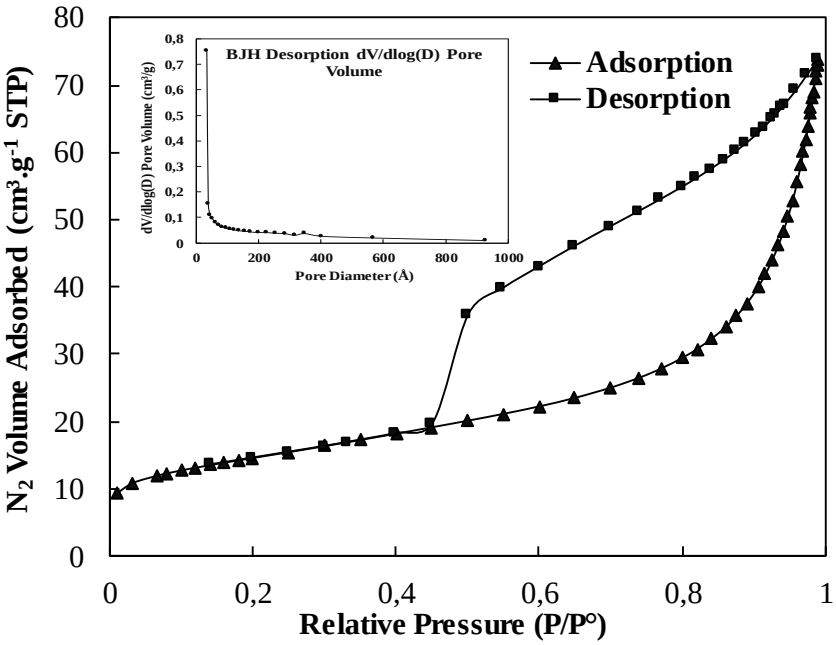


Fig. 2. N_2 adsorption-desorption isotherm and the pore size distribution (inserted figure) of raw bentonite.

III-1-2- XRD analysis

The X-Ray Diffraction (XRD) patterns provided by Fig. 3 indicates the presence of some characteristic peaks of montmorillonite, as the major mineral of bentonite (2θ=5.76°, 19.84°, 31.37°, 34.96°, and 62.05°). Additionally, the diffractogram identifies the peaks attributed to calcite at 2θ=27.73° and quartz at 2θ=28.53 and 20.63° [24,30,44,45].

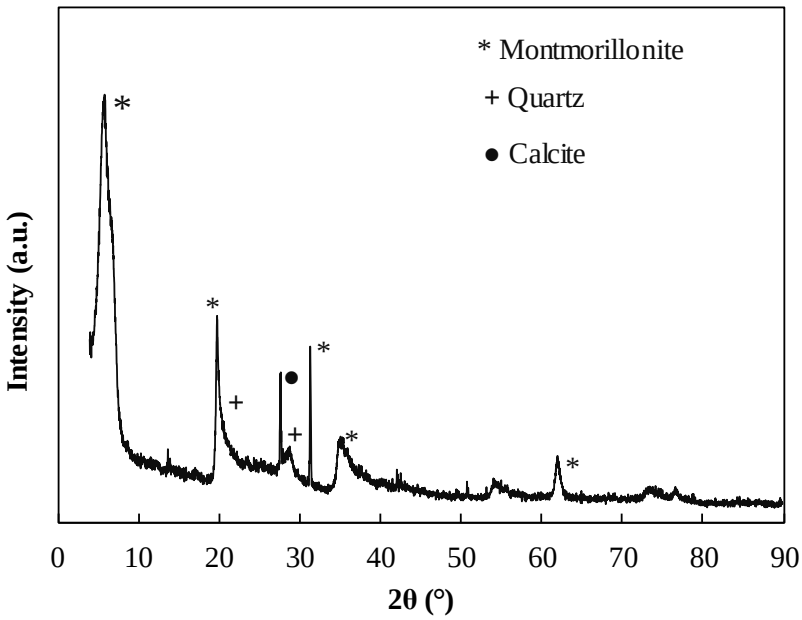


Fig. 3. XRD pattern of raw bentonite.

III-1-3- SEM-EDX analysis

SEM images (Fig. 4) show the morphology and the microstructure of the granular surface of the natural bentonite. The image (4.a) reveals a rough surface with heterogeneous particles' structure, while many pores with irregular sizes appear in the image (4.b).

(a) (b)

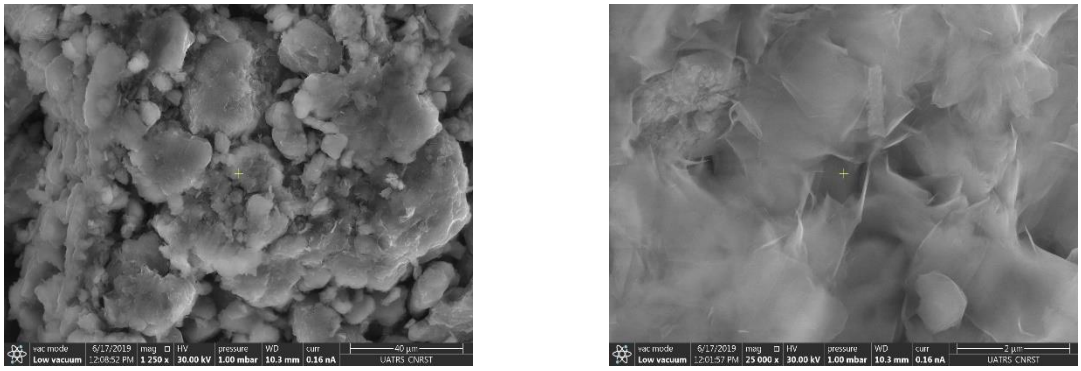
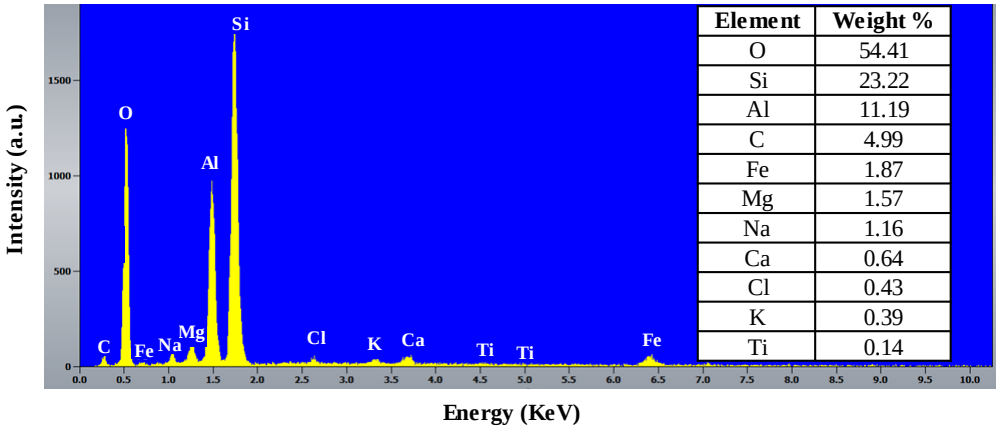


Fig. 4. SEM images of raw bentonite a) (x 1250) and b) (x 25000).



Element	Weight %
O	54.41
Si	23.22
Al	11.19
C	4.99
Fe	1.87
Mg	1.57
Na	1.16
Ca	0.64
Cl	0.43
K	0.39
Ti	0.14

Fig. 5. EDX spectrum of raw bentonite and elementary composition (weight %) of raw bentonite.

Fig. 5 illustrates the elementary chemical composition of the raw bentonite obtained by EDX microanalysis. The EDX spectrum indicates that the Moroccan bentonite consists mainly of the elements Si, O, and Al. The attached table presents the percent by weight of the bentonite constituents confirming that Si, O, and Al are the major elements, which are the same for the montmorillonite phase previously determined with XRD. Similar results were obtained by Khatamian et al. [23]. In addition, some elements as C, Fe, Mg, Na, Ca, Cl, K, and Ti, are present with a low percentage.

III-1-4- FTIR analysis of the bentonite

The infrared spectra of raw bentonite (Figure 6.a) showed the presence of Al-O-Si deformation at 520 cm^{-1}, 692 cm^{-1}, and 795 cm^{-1} and Si-O stretching at 440 cm^{-1} and 611 cm^{-1}. The bands corresponding to Al-Al-OH deformation is noticed at 912 cm^{-1} [25,42,46]. The band with the high intensity appears at 980 cm^{-1} and reveals Si–O stretching vibration [47]. The band 1110 cm^{-1} is attributed to montmorillonite and 1637 cm^{-1} corresponds to O–H bend for adsorbed H_2O at bentonite interlayer. The stretching vibration of structural -OH groups is observed at 3402 cm^{-1}. Moreover, the peak observed at 3623 cm^{-1} was attributed to a fundamental stretching vibration of different -OH groups present in Al-OH-Al.

In order to investigate the characteristic bands of bentonite after adsorption, the figure 6.b plots the FTIR spectra of bentonite saturated with PL. Where, the majority of bands are similar in both spectra. However, new bands with different intensities appeared at 1444 cm^{-1}, 3040 cm^{-1}, and 2848 cm^{-1} which could be assigned to a bending vibration of the methylene groups, C–H stretch, and stretching vibrations of $–CH_2$, respectively [29,42]. This remarkable modification of FTIR spectra bands after adsorption could explain the interaction between organic compounds containing in PL and bentonite surface active sites.

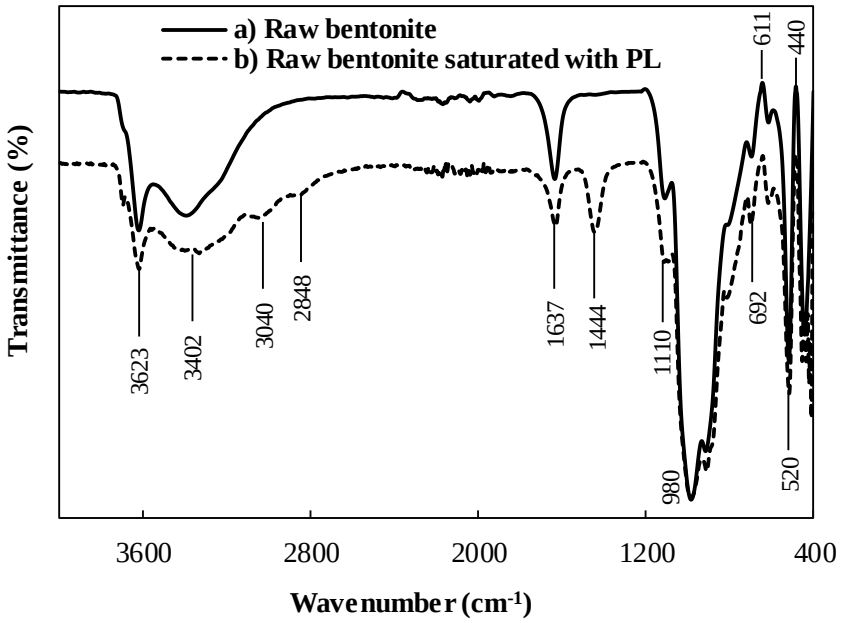


Fig. 6. FTIR spectra of a) raw bentonite and b) raw bentonite after PL adsorption.

III-2- Adsorption of pretreated leachate on raw bentonite

III-2-1- Effect of adsorbent dosage

The adsorbent dosage was initially optimized in terms of COD removal and adsorbed amount of organic compounds of leachate (q_e) as shown in Fig. 7. It is noticed that increasing the mass of raw bentonite from 0.015 to 0.045 g enhanced the COD removal from 30% to 38%. Afterwards, above this mass, the COD removal varied slightly to reach 45% for 0.6 g. Indeed, with more adsorbent amount the surface contact becomes more important leading then to the high availability of active sites, which could explain the evolution of the corresponding results [48]. Hence, the optimal mass of the bentonite was fixed at 3 $g.L^{-1}$ of the PL with a COD removal of 38% and an adsorbed amount of 178 $mg.g^{-1}$. This dosage will be used for the next adsorption tests.

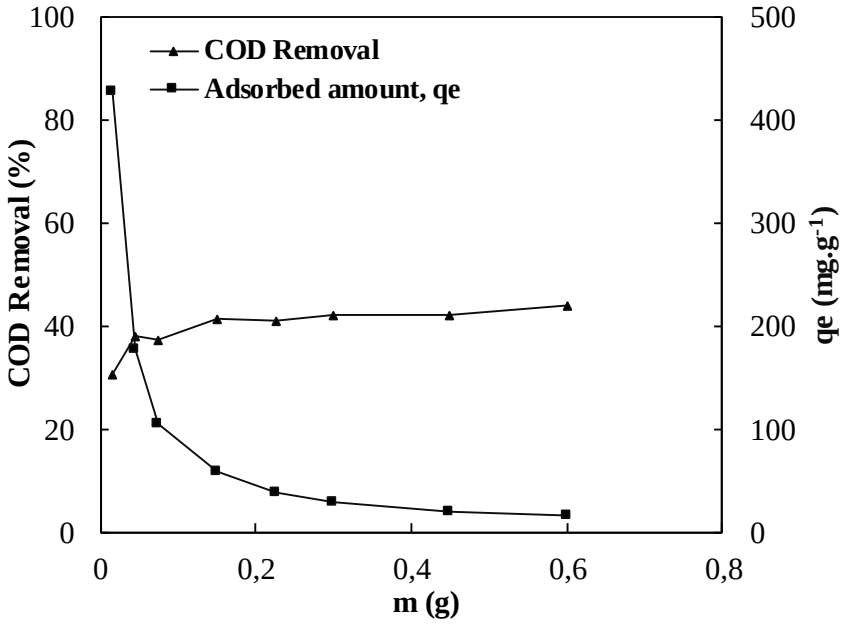


Fig. 7. Effect of bentonite mass on COD removal and adsorbed amount (V= 15 mL; COD_i=1400 $mg.L^{-1}$; pH_i=7; T=25°C; contact time=24h).

III-2-2- Effect of leachate initial pH

Fig. 7 presents the evolution of COD removal and adsorbed amount according to the initial pH values. Indeed, varying the pH values from 3 to 11 has slightly affected the COD removal, where its minimal value 35% was noticed at pH 3, 9, and 11. Though, its maximum 39% was reached at pH=7 with the highest adsorbed amount of 185 $mg.g^{-1}$. A similar trend was noticed by Li et al. for the removal of bisphenol A from landfill leachate using raw bentonite [28]. However, the high adsorption capacity of bentonite varies from acid to basic pH range, depending on the nature and the complex composition of the aqueous solution [26,31,49,50].

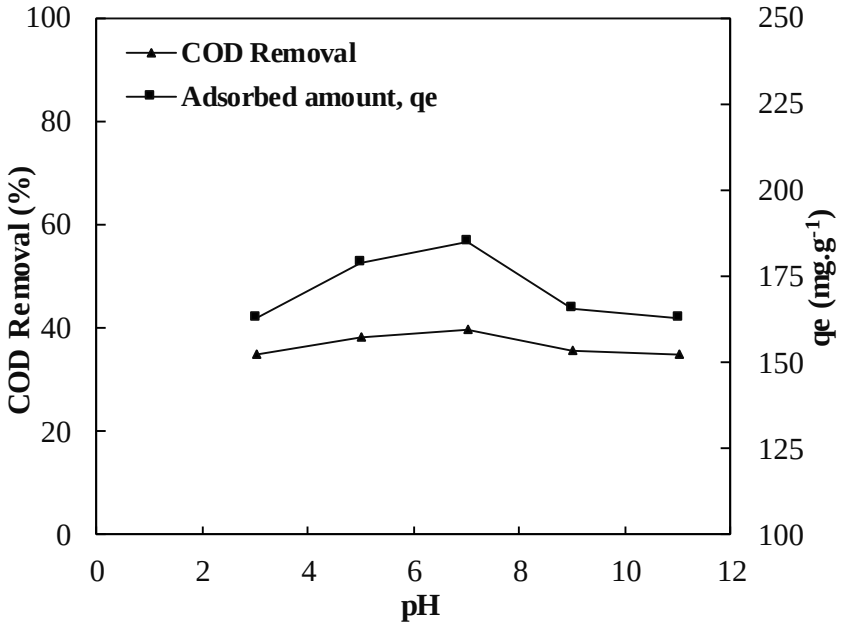


Fig. 8. COD removal and adsorbed amount according to initial pH of PL (V= 15 mL; COD_i=1400 $mg.L^{-1}$; m=0.45 g of bentonite; T=25°C; contact time=24h).

Thus, at acidic pH values, H^+ ions could adhere to active sites of bentonite surface which reduce the accessibility of PL compounds to these sites [51]. While at basic pH, the electrostatic repulsion could become stronger than the binding affinity between the PL and bentonite active sites, because of the high amount of OH^- that could make the charge of PL more negative [26,28,51].

III-2-3- Adsorption kinetic

Fig. 9 illustrates the kinetic of COD adsorption from PL onto bentonite. Hence, the corresponding curve indicates that the COD amount increased simultaneously with increasing contact time and the adsorption gradually slowed until it reached the equilibrium after 300 min. In addition, the fitting of kinetic data to the pseudo-first and pseudo-second order models was illustrated. The parameters' values related to both models are summarized in Table 1.

Table 1
Kinetic parameters of pseudo-first and pseudo-second order models of PL adsorption onto bentonite

Pseudo-first order model				**Pseudo-second order model**			
q_{exp}	q_e	k_1	R^2	q_{exp}	q_e	K_2	R^2
181	178	0.011	0.82	181	191	0.00014	0.91

The results indicate that the pseudo-second order model is in high agreement with experimental results (R^2=0.91) than pseudo-first order (R^2=0.82). This suggests that the chemisorption could

be the most dominant mechanism which involves the valence forces through electrons sharing and ions exchange between the adsorptive sites of bentonite and PL compounds [52,53].

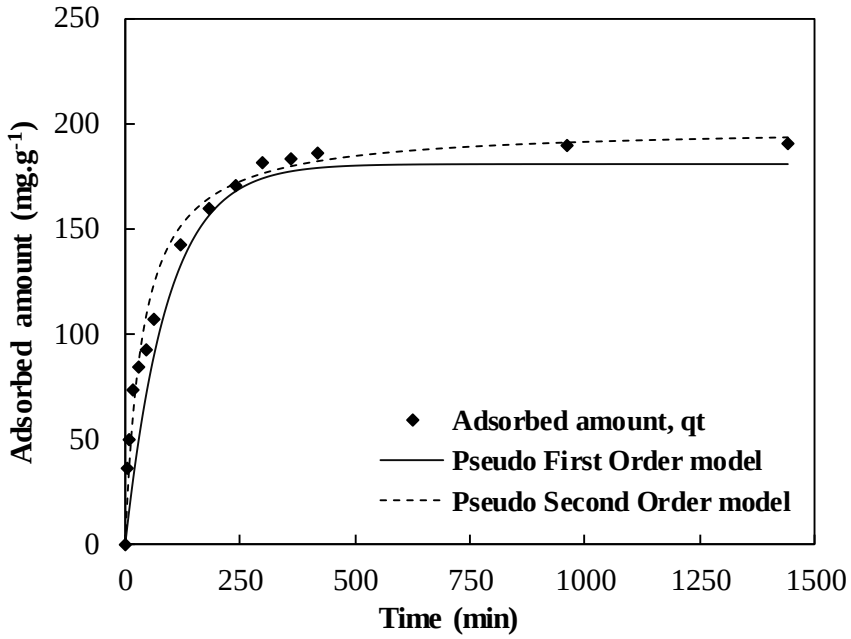


Fig. 9. Kinetic of COD adsorption onto raw bentonite (COD_i=1400 mg.L^{-1}; m=3g of bentonite.L^{-1} of PL; pH=7; T=25°C).

III-2-4- Adsorption isotherms

Fig. 10 illustrates the adsorbed amount of COD at equilibrium (q_e) vs the equilibrium COD (C_e) at three temperatures of 25°C, 30°C and 35°C and their fitting with non-linear models of Langmuir and Freundlich.

The obtained parameters of both models are summarized in table 2. Hence, the calculated R^2 values for both models were significant (>0.9), while the regression coefficient related to Freundlich model was the highest for the three temperature levels, which therefore means that is the model the most fitted with the adsorption data of COD on the bentonite, and consequently suggests that the heterogeneous surface and the varied affinity consisting of actives sites with different adsorption potentials [54,55]. Moreover, the maximum adsorption capacities obtained by Langmuir model were 157, 182, and 195 mg.g^{-1} at 25, 30, and 35°C, respectively, indicating that the endothermic process is dominant [29,56]. This evolution could be due to the fact that increasing the temperature promotes the ions exchange process and the molecules diffusion across the external layer and the internal pores of the adsorbent which enhances the adsorption capacity of raw bentonite [32,57]. In addition, the bentonite as one of the montmorillonite clays

is characterized by a lattice of positive thermal expansion coefficient which improves the adsorbate mobility onto the surface layer of the adsorbent by rising the temperature [57,58].

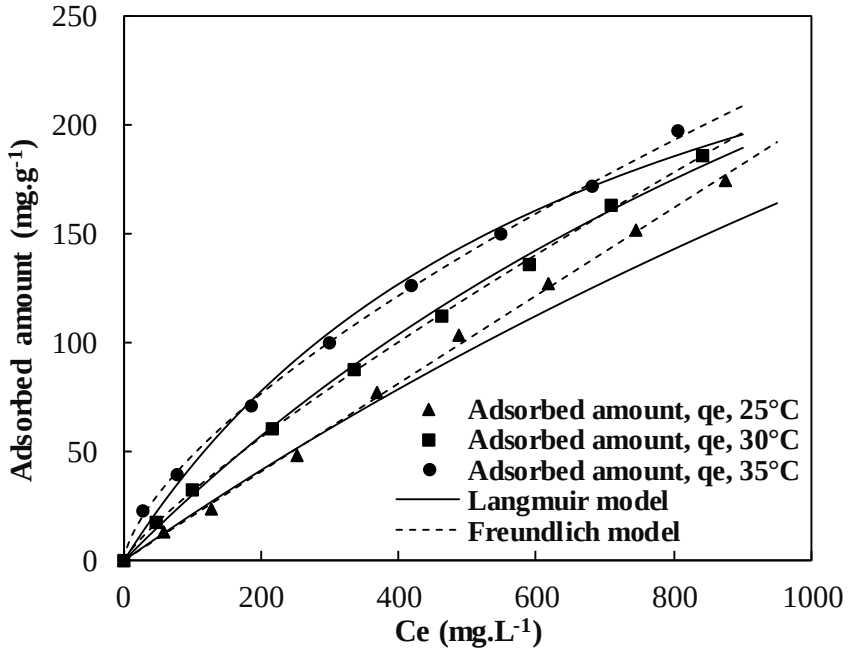


Fig. 10. Equilibrium data of adsorption isotherms and non-linear models of Langmuir and Freundlich, at 25, 30 and 35°C (m=3g of bentonite.L^{-1} of PL; pH=7; contact time=5h).

Table 2
Langmuir and Freundlich parameters of COD adsorption onto bentonite

	Langmuir model			**Freundlich model**		
	q_{max}	k_L	R^2	k_F	n	R^2
25°C	157	0,0014	0.9755	0,2128	1,0074	0.9964
30°C	182	0,0018	0.9863	0,7082	1,2089	0.9976
35°C	191	0,0026	0.9845	2,2659	1,5029	0.9982

III-3- UV-visible spectra evolution of raw leachate, PL and PL adsorbed onto bentonite

The UV-Visible spectrum of leachate is an important indicator of sample composition in terms of organic matter. Indeed, the absorbance values are highly proportional to the amount and complexity of organic compounds [59]. Essentially, the range of 200-400 nm that indicates the presence of polycyclic aromatic compounds, and macromolecules with carbonyl and conjugated double bonds, such as hydrocarbons, fulvic and humic acids [60-62].

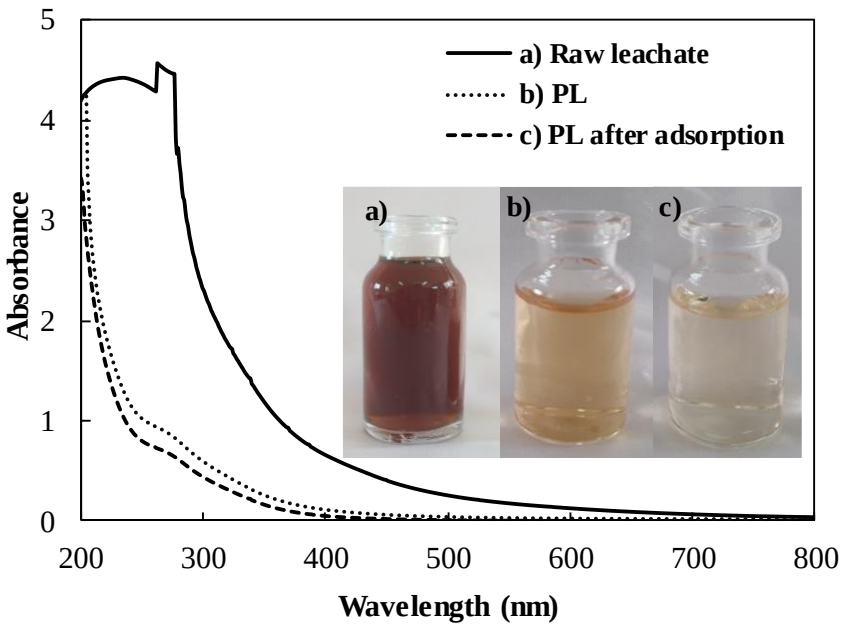


Fig. 11. UV-Visible spectra corresponding to: a) Raw leachate, b) PL and c) PL adsorbed onto bentonite.

In order to provide further information about the treatment efficiency, Fig. 11 plots the UV-visible spectra before and after both processes treatment (Fenton and adsorption). Where, the spectrum of raw leachate is characterized with high absorbance values, therefore confirming its high pollutant load previously indicated by COD value [61]. Thereafter, a significant decrease in the UV-visible spectrum is noticed after the pretreatment (PL), indicating that the majority of organic pollutants have been degraded during the Fenton process [60,62]. Moreover, a further decrease is noticed for the absorbance values related to PL adsorbed onto bentonite, especially in the wavelength range 250-300 nm. Which explains the removal of organic compounds by the porous surface of raw bentonite, and confirms the trend of COD removal in the previous figures of adsorption tests [4,61,63]. In addition, this spectra evolution correlates with the coloration difference of three leachate samples presented by the attached image, where a significant discoloration is noticed for PL and PL adsorbed onto bentonite, compared with dark raw leachate.

III-4- Treatment efficiency

Table 3 summarizes the main physical-chemical characteristics of landfill leachate before and after treatment using the Fenton process alone or the combination of the Fenton and the adsorption process. The results show a significant decrease in the values of all parameters (turbidity, color number, COD, BOD_5, chlorides, N-nitrates, N-nitrites, phosphates, N-ammonium, Cr, Cu, and Mn) after Fenton treatment. Thereafter, using the natural bentonite for

the adsorption process enhanced the pollutants' removal where a further decrease was noticed in all leachate characteristics. Consequently, the combination of both processes was effectively applied for the treatment of landfill leachate and could be successfully suggested as a promising technology for hazardous effluents.

Table 3
Main physical-chemical parameters for raw and treated leachate

Parameters	**Unit**	**Raw leachate**	**Fenton**	**Combined Fenton and adsorption**	**Cumulative removal (%)**
Turbidity	(NTU)	250	10	8	97
Color number	--	6.48	0.223	0.143	98
COD	mg L^{-1}	5198	1400	832	84
BOD_5	mg L^{-1}	500	210	25	95
Chlorides	mg L^{-1}	5230	1048	511	90
N-nitrates	mg L^{-1}	6.43	0.172	0.73	88
N-nitrites	mg L^{-1}	5.98	0.45	1.95	67
Phosphates	mg L^{-1}	0.32	0.0023	0.001	99.7
N-ammonium	mg L^{-1}	831	327	125	85
Cr	mg L^{-1}	1.65	<0.01	< 0.01	100
Cu	mg L^{-1}	0.1	0.02	< 0.01	100
Mn	mg L^{-1}	0.04	<0.01	< 0.01	100

The efficiency of leachate treatment is strongly related to its composition that varies from one country to another and even between cities of the same country, depending on the composition of solid waste, landfilling, and climate.

To compare the results of the present study to other research works, Table 4 presents previous studies reporting the application of the adsorption process on raw leachate or preceded by different treatment processes [4,6,64-71]. The removal values vary substantially from one study to another according to the adsorbent used, the target adsorbate, the applied pretreatment process, and the leachate quality. Indeed, leachate treatment is strongly related to its composition that varies from one country to another [72,73]. However, the obtained findings from the present study are considered encouraging and promising consistently in line with the eco-efficiency of the applied processes.

Overall, landfill leachate is a highly loaded and complex effluent affected by diverse factors. Hence, it is often difficult to select the most appropriate process, which requires the

combination of two or more treatment steps as the most indispensable solution to reduce the refractory organic compounds and reach the strict discharge standards [74,75].

Table 4
Comparison of adsorption process efficiency applied on various leachate samples from different countries

Country	Pretreatment process	Adsorbent	Adsorbate	Total efficiency (%)	Reference
Fez, Morocco	Fenton	Natural bentonite	COD	84	The present study
			Color	98	
Merida, Yucatan, Mexico	Fenton	Commercial AC	Color	99	[64]
			COD	99	
Coquimbo, Chile	Filtration	AC obtained from coffee waste	COD	51	[65]
			Copper	97.1	
Coquimbo, Chile	Coagulation–flocculation	AC obtained from fish scales	COD	37.3	[66]
			Color	60.1	
Penang, Malaysia	Semi-aerobic landfill leachate	Composite AC-Zeolite	COD	86.4	[67]
			NH_3-N	92.6	
Penang, Malaysia	Filtration	Nanoparticles Fe_2O_3	Color	97	[68]
			COD	75.9	
			NH_3-N	43.8	
Perak, Malaysia	NA	AC from sugarcane bagasse	Color	94.74	[6]
			COD	83.61	
			NH_3-N	46.65	
Casablanca, Morocco	Coagulation-flocculation	Commercial AC	COD	77	[4]
			Color	99.7	
Skopje, Macedonia	NA	Natural bentonite	Fe(II)	95.78	[69]
			Zn(II)	98.82	
Qazvin, Iran	NA	Amino Acid Modified Bentonite	COD	65.7	[70]
Penang, Malaysia	Semi-aerobic landfill leachate	AC from tamarind fruit seed	COD	79.93	[71]

AC: Activated carbon; NA: Pretreatment no applicable

IV- Conclusion

This work investigated the application of raw bentonite as a low cost and available natural adsorbent for the enhancement of pollutants removal from treated leachate with the Fenton process. Indeed, the raw bentonite was firstly characterized, afterwards, the adsorption tests of pretreated leachate in the batch system have been carried out. Where, the effect of adsorbent mass, initial PL pH, contact time and the temperature was examined.

Hence, applying the adsorption process as a second treatment enhanced the effectiveness of leachate treatment with the elimination of 84% for COD and 98% of color, using 3g of bentonite.L^{-1} at neutral pH and 35°C during 5h of contact time. The experimental data were well described with pseudo-second order kinetic model and Freundlich isotherm model. Finally, this study provided efficient processes combination for removing the majority of pollutants from the stabilized leachate of Fez city (Morocco), and which could be effectively used for other liquid effluents depollution.

References

[1] H.S. Erkan, O. Apaydin, Final treatment of young , middle-aged , and stabilized leachates by Fenton process : optimization by response surface methodology, Desalin. Water Treat. 54 (2015) 342–357. https://doi.org/10.1080/19443994.2014.883328.

[2] A. Sil, S. Kumar, In: J.W.-C. Wong, R.D. Tyagi, A. Pandey, Curr. Dev. Biotechnol. Bioeng. Solid Waste Manag., Elsevier B.V., 2017, pp. 391–406. https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63664-5.00017-4.

[3] H. Ehrig, R. Stegmann, In: R. Cossu, R. Stegmann, Solid Waste Landfilling Concepts, Process. Technol., Elsevier Inc., 2019, pp. 633–646. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-407721-8.00029-2.

[4] Z. Chaouki, F. Khalil, M. Ijjaali, H. Valdés, S. Rafqah, M. Sarakha, H. Zaitan, Use of combination of coagulation and adsorption process for the landfill leachate treatment from Casablanca city, Desalin. Water Treat. 83 (2017) 262–271. https://doi.org/10.5004/dwt.2017.20743.

[5] I. El Mrabet, M. Benzina, H. Valdés, H. Zaitan, Treatment of landfill leachates from Fez city (Morocco) using a sequence of aerobic and fenton processes, Sci. African. 8 (2020) e00434. https://doi.org/10.1016/j.sciaf.2020.e00434.

[6] N.B. Azmi, M.J.K. Bashir, S. Sethupathi, C.A. Ng, Anaerobic stabilized landfill leachate treatment using chemically activated sugarcane bagasse activated carbon: kinetic and equilibrium study, Desalin. Water Treat. 57 (2014) 3916–3927. https://doi.org/10.1080/19443994.2014.988660.

[7] M. Assou, L. El Fels, A. El Asli, H. Fakidi, S. Souabi, M. Hafidi, Landfill leachate treatment by a coagulation-flocculation process : effect of the introduction order of the reagents, Desalin. Water Treat. 57 (2016) 21817–21826. https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1127779.

[8] M. Hassan, X. Wang, F. Wang, D. Wu, A. Hussain, B. Xie, Coupling ARB-based biological and photochemical (UV/TiO_2 and $UV/S_2O_8^{2-}$) techniques to deal with sanitary landfill leachate, Waste Manag. 63 (2017) 292–298. https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.09.003.

[9] R. Li, B. Wang, O. Owete, J. Dertien, C. Lin, H. Ahmad, G. Chen, Landfill Leachate Treatment by Electrocoagulation and Fiber Filtration, Water Environ. Res. 89 (2017) 2015–2020. https://doi.org/10.2175/106143017x15051465918976.

[10] I. El Mrabet, M. Benzina, H. Zaitan, Optimization of persulfate/iron(II)/UV-A irradiation process for the treatment of landfill leachate from Fez City (Morocco), SN Appl. Sci. 2 (2020) 1042. https://doi.org/10.1007/s42452-020-2868-z.

[11] Y. Cherni, L. Elleuch, M. Messaoud, K. Djebali, M. Kasmi, R. Salhi, A. Chatti, I. Trabelsi, New trend of Jebel Chakir landfill leachate pre-treatment by photocatalytic TiO_2/Ag nanocomposite prior to fermentation using Candida tropicalis strain, Int. Biodeterior. Biodegrad. 146 (2020) 104829. https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2019.104829.

[12] A. Amiri, M.R. Sabour, Multi-response optimization of Fenton process for applicability assessment in landfill leachate treatment, Waste Manag. 34 (2014) 2528–2536. https://doi.org/10.1016/j.wasman.2014.08.010.

[13] F. Mahdad, H. Younesi, N. Bahramifar, M. Hadavifar, Optimization of Fenton and photo-

Fenton-based advanced oxidation processes for post-treatment of composting leachate of municipal solid waste by an activated sludge process, KSCE J. Civ. Eng. 20 (2015) 2177–2188. https://doi.org/10.1007/s12205-015-1045-1.
[14] Y. Chen, C. Liu, J. Nie, S. Wu, D. Wang, Removal of COD and decolorizing from landfill leachate by Fenton's reagent advanced oxidation, Clean Technol. Environ. Policy. 16 (2014) 189–193. https://doi.org/10.1007/s10098-013-0627-1.
[15] D. Trujillo, X. Font, A. Sánchez, Use of Fenton reaction for the treatment of leachate from composting of different wastes, J. Hazard. Mater. 138 (2006) 201–204. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.05.053.
[16] A. Žgajnar Gotvajn, J. Zagorc-Koncan, M. Cotman, Fenton's oxidative treatment of municipal landfill leachate as an alternative to biological process, Desalination. 275 (2011) 269–275. https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.03.017.
[17] S.K. Singh, W.Z. Tang, G. Tachiev, Fenton treatment of landfill leachate under different COD loading factors, Waste Manag. 33 (2013) 2116–2122. https://doi.org/10.1016/j.wasman.2013.06.019.
[18] M. Hadri, Z. Chaouki, K. Draoui, M. Nawdali, A. Barhoun, H. Valdés, N. Drouiche, H. Zaitan, Adsorption of a cationic dye from aqueous solution using low-cost moroccan diatomite: Adsorption equilibrium, kinetic and thermodynamic studies, Desalin. Water Treat. 75 (2017) 213–224. https://doi.org/10.5004/dwt.2017.20553.
[19] Z. Bencheqroun, I. El Mrabet, M. Kachabi, M. Nawdali, H. Valdés, I. Neves, H. Zaitan, Removal of basic and acid dyes from aqueous solutions using cone powder from Moroccan Cypress Cupressus sempervirens as a natural adsorbent, Desalin. Water Treat. 166 (2019) 387–398. https://doi.org/10.5004/dwt.2019.24514.
[20] A. Dra, K. Tanji, A. Arrahli, E.M. Iboustaten, A. El Gaidoumi, A. Kherchafi, A.C. Benabdallah, A. Kherbeche, Valorization of Oued Sebou natural sediments (Fez-Morocco area) as adsorbent of methylene blue dye: Kinetic and thermodynamic study, Sci. World J. 2020 (2020) 8. https://doi.org/10.1155/2020/2187129.
[21] M. Gaouar Yadi, B. Benguella, N. Gaouar-Benyelles, K. Tizaoui, Adsorption of ammonia from wastewater using low-cost bentonite/chitosan beads, Desalin. Water Treat. 57 (2016) 21444–21454. https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1119747.
[22] M.E. Mahmoud, A.M. El-ghanam, R.H.A. Mohamed, S.R. Saad, Enhanced adsorption of Levofloxacin and Ceftriaxone antibiotics from water by assembled composite of nanotitanium oxide/chitosan/nano-bentonite, Mater. Sci. Eng. C. 108 (2020) 110199. https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.110199.
[23] M. Khatamian, B. Divband, R. Shahi, Ultrasound assisted co-precipitation synthesis of Fe_3O_4/ bentonite nanocomposite: Performance for nitrate, BOD and COD water treatment, J. Water Process Eng. 31 (2019) 100870. https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.100870.
[24] A. Oussalah, A. Boukerroui, A. Aichour, B. Djellouli, Cationic and anionic dyes removal by low-cost hybrid alginate/natural bentonite composite beads: Adsorption and reusability studies, Int. J. Biol. Macromol. 124 (2019) 854–862. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.11.197.
[25] D. Borschneck, S. Bel-abbes, Urban Wastewater Treatment by Adsorption of Organic Matters on Modified Bentonite by (Iron-Aluminum), J. Encapsulation Adsorpt. Sci. 4 (2014) 71–79.
[26] E. Derakhshani, A. Naghizadeh, Optimization of humic acid removal by adsorption onto bentonite and montmorillonite nanoparticles, J. Mol. Liq. 259 (2018) 76–81. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.03.014.
[27] S.M. Raghab, A.M. Abd El Meguid, H.A. Hegazi, Treatment of leachate from municipal solid waste landfill, HBRC J. 9 (2013) 187–192. https://doi.org/10.1016/j.hbrcj.2013.05.007.
[28] Y. Li, F. Jin, C. Wang, Y. Chen, Q. Wang, W. Zhang, D. Wang, Modification of bentonite with cationic surfactant for the enhanced retention of bisphenol A from landfill leachate, Environ. Sci. Pollut. Res. 22 (2015) 8618–8628. https://doi.org/10.1007/s11356-014-4068-0.
[29] M. Bergaoui, A. Nakhli, Y. Benguerba, M. Khalfaoui, A. Erto, F. Edi, S. Ismadji, B. Ernst, Novel insights into the adsorption mechanism of methylene blue onto organo-bentonite : Adsorption isotherms modeling and molecular simulation, J. Mol. Liq. 272 (2018) 697–707. https://doi.org/https://doi.org/10.1021/ja02268a002.
[30] M. Hajjaji, H. El Arfaoui, Adsorption of methylene blue and zinc ions on raw and acid-activated

bentonite from Morocco, Appl. Clay Sci. 46 (2009) 418–421. https://doi.org/10.1016/j.clay.2009.09.010.
[31] Z. Huang, Y. Li, W. Chen, J. Shi, N. Zhang, X. Wang, Z. Li, L. Gao, Y. Zhang, Modified bentonite adsorption of organic pollutants of dye wastewater, Mater. Chem. Phys. 202 (2017) 266–276. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.09.028.
[32] J.G. Meneguin, M.P. Moisés, T. Karchiyappan, S.H.B. Faria, M.L. Gimenes, M.A.S.D. de Barros, S. Venkatachalam, Preparation and characterization of calcium treated bentonite clay and its application for the removal of lead and cadmium ions: Adsorption and thermodynamic modeling, Process Saf. Environ. Prot. 111 (2017) 244–252. https://doi.org/10.1016/j.psep.2017.07.005.
[33] I. El Mrabet, M. Kachabi, M. Nawdali, A. Harrach, F. Khalil, M. Ijjaali, M. Benzina, H. Zaitan, Treatment of landfill leachate from Fez city (Morocco) using Fenton and photo-Fenton processes, IOP Conf. Ser. Earth Environ. Sci. 161 (2018) 012025. https://doi.org/10.1088/1755-1315/161/1/012025.
[34] J. Rodier, B. Legube, N. Merlet, L'Analyse de l'eau - 9e édition, 9th ed., Dunod Paris, Paris, 2009.
[35] J. Li, T. Tao, X. bin Li, J. lan Zuo, T. Li, J. Lu, S. hui Li, L. zhen Chen, C. yang Xia, Y. Liu, Y. li Wang, A spectrophotometric method for determination of chemical oxygen demand using home-made reagents, Desalination. 239 (2009) 139–145. https://doi.org/10.1016/j.desal.2008.03.014.
[36] G. Fagerlund, Determination of specific surface by the BET method, Matériaux Constr. 6 (1973) 239–245. https://doi.org/10.1007/BF02479039.
[37] S. Lagergren, About the theories of so-called adsorption of soluble substance Seven Vetenskapsakad, Handl. Band. 24 (1898) 1–39.
[38] K. Elass, A. Laachach, A. Alaoui, M. Azzi, Removal of methyl violet from aqueous solution using a stevensite-rich clay from Morocco, Appl. Clay Sci. 54 (2011) 90–96. https://doi.org/10.1016/j.clay.2011.07.019.
[39] I. Langmuir, The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids, J. Am. Chem. Soc. 38 (1916) 2221–2295. https://doi.org/10.1021/ja02268a002.
[40] H. Freundlich, W. Heller, The adsorption of cis- and trans-azobenzene, J. Am. Chem. Soc. 61 (1939) 2228–2230.
[41] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, J. Am. Chem. Soc. 60 (1938) 309–319. https://doi.org/10.1021/ja01269a023.
[42] A. Kurniawan, H. Sutiono, Y. Ju, F. Edy, A. Ayucitra, A. Yudha, S. Ismadji, Utilization of rarasaponin natural surfactant for organo-bentonite preparation : Application for methylene blue removal from aqueous effluent, Microporous Mesoporous Mater. 142 (2011) 184–193. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2010.11.032.
[43] Z. Bencheqroun, Z. Chaouki, M. Hadri, M. Nawdali, K. Draoui, H. Valdés, H. Zaitan, Removal of textile dyes from aqueous solutions using low cost Moroccan clay, IOP Conf. Ser. Earth Environ. Sci. 161 (2018). https://doi.org/10.1088/1755-1315/161/1/012009.
[44] O. Assila, K. Tanji, M. Zouheir, A. Arrahli, L. Nahali, F. Zerrouq, A. Kherbeche, Adsorption Studies on the Removal of Textile Effluent over Two Natural Eco-Friendly Adsorbents, J. Chem. 2020 (2020) 1–13. https://doi.org/10.1155/2020/6457825.
[45] A. Bouazizi, S. Saja, B. Achiou, M. Ouammou, J.I. Calvo, A. Aaddane, S.A. Younssi, Elaboration and characterization of a new flat ceramic MF membrane made from natural Moroccan bentonite. Application to treatment of industrial wastewater, Appl. Clay Sci. 132–133 (2016) 33–40. https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.05.009.
[46] A. Dra, A. El Gaidoumi, K. Tanji, A. Chaouni Benabdallah, A. Taleb, A. Kherbeche, Characterization and Quantification of Heavy Metals in Oued Sebou Sediments, Sci. World J. 2019 (2019) 21–23. https://doi.org/10.1155/2019/7496576.
[47] A. Manni, A. Elhaddar, A. El Bouari, I.E. El Amrani El Hassani, C. Sadik, Complete characterization of Berrechid clays (Morocco) and manufacturing of new ceramic using minimal amounts of feldspars: Economic implication, Case Stud. Constr. Mater. 7 (2017) 144–153. https://doi.org/10.1016/j.cscm.2017.07.001.
[48] A.B. Karim, B. Mounir, M. Hachkar, M. Bakasse, A. Yaacoubi, Removal of Basic Red 46 dye

from aqueous solution by adsorption onto Moroccan clay, J. Hazard. Mater. 168 (2009) 304–309. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.02.028.
[49] H. Cheng, Q. Zhu, Z. Xing, Adsorption of ammonia nitrogen in low temperature domestic wastewater by modification bentonite, J. Clean. Prod. 233 (2019) 720–730. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.06.079.
[50] Syafalni, R. Abdullah, I. Abustan, A.N.M. Ibrahim, Wastewater treatment using bentonite, the combinations of bentonite- zeolite, bentonite-alum, and bentonite-limestone as adsorbent and coagulant, Int. J. Environ. Sci. 4 (2013) 379–391. https://doi.org/10.6088/ijes.2013040300014.
[51] D. Sivakumar, Adsorption study on municipal solid waste leachate using Moringa oleifera seed, Int. J. Environ. Sci. Technol. 10 (2013) 113–124. https://doi.org/10.1007/s13762-012-0089-8.
[52] Q. Liu, P. Hu, J. Wang, L. Zhang, R. Huang, Phosphate adsorption from aqueous solutions by Zirconium (IV) loaded cross-linked chitosan particles, J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 59 (2016) 311–319. https://doi.org/10.1016/j.jtice.2015.08.012.
[53] Y. Zhou, Y. He, Y. Xiang, S. Meng, X. Liu, J. Yu, J. Yang, J. Zhang, P. Qin, L. Luo, Single and simultaneous adsorption of pefloxacin and Cu(II) ions from aqueous solutions by oxidized multiwalled carbon nanotube, Sci. Total Environ. 646 (2019) 29–36. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.07.267.
[54] A.S. Hamid, M. Shahadat, S. Ismail, Development of cost effective bentonite adsorbent coating for the removal of organic pollutant, Appl. Clay Sci. 149 (2017) 79–86.
[55] I. Anastopoulos, G.Z. Kyzas, Are the thermodynamic parameters correctly estimated in liquid-phase adsorption phenomena?, J. Mol. Liq. 218 (2016) 174–185. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.02.059.
[56] J. Wang, Z. Chen, D. Shao, Y. Li, Z. Xu, C. Cheng, A.M. Asiri, H.M. Marwani, S. Hu, Adsorption of U(VI) on bentonite in simulation environmental conditions, J. Mol. Liq. 242 (2017) 678–684. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.07.048.
[57] C.A.P. Almeida, N.A. Debacher, A.J. Downs, L. Cottet, C.A.D. Mello, Removal of methylene blue from colored effluents by adsorption on montmorillonite clay, J. Colloid Interface Sci. 332 (2009) 46–53. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2008.12.012.
[58] A.S. Özcan, B. Erdem, A. Özcan, Adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto Na-bentonite and DTMA-bentonite, J. Colloid Interface Sci. 280 (2004) 44–54. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.07.035.
[59] Z. Liu, X. Li, Z. Rao, F. Hu, Treatment of landfill leachate biochemical effluent using the nano-Fe3O4/Na2S2O8 system: Oxidation performance, wastewater spectral analysis, and activator characterization, J. Environ. Manage. 208 (2018) 159–168. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.12.023.
[60] Z. Liu, W. Wu, P. Shi, J. Guo, J. Cheng, Characterization of dissolved organic matter in landfill leachate during the combined treatment process of air stripping, Fenton, SBR and coagulation, Waste Manag. 41 (2015) 111–118. https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.03.044.
[61] O. Thomas, G. Junqua, M.-F. Thomas, In: O. Thomas, C. Burgess, UV-Visible Spectrophotometry Water Wastewater (Second Ed.), Elsevier, 2017, pp. 349–378. https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63897-7.00011-1.
[62] E. Touraud, J. Roussy, M. Domeizel, G. Junqua, O. Thomas, In: O. Thomas, C. Burgess, Tech. Instrum. Anal. Chem., Elsevier BV, 2007, pp. 243–265. https://doi.org/10.1016/S0167-9244(07)80012-6.
[63] O. Thomas, F. Theraulaz, S. Vaillant, M.-F. Pouet, In: O. Thomas, C. Burgess, Tech. Instrum. Anal. Chem., Elsevier, 2007, pp. 189–216. https://doi.org/10.1016/S0167-9244(07)80010-2.
[64] L. San-Pedro, R. Méndez-Novelo, E. Hernández-Núñez, M. Flota-Bañuelos, J. Medina, G. Giacomán-Vallejos, Selection of the activated carbon type for the treatment of landfill leachate by fenton-adsorption process, Molecules. 25 (2020). https://doi.org/10.3390/molecules25133023.
[65] Chávez, Y.L. Galiano, Landfill leachate treatment using activated carbon obtained from coffee waste, Eng. Sanit. e Ambient. 24 (2019) 833–842. https://doi.org/10.1590/s1413-41522019178655.
[66] R. Poblete, E. Cortes, J. Bakit, Y. Luna-Galiano, Use of fish scales as an adsorbent of organic matter present in the treatment of landfill leachate, J. Chem. Technol. Biotechnol. 95 (2020)

1550–1558. https://doi.org/10.1002/jctb.6349.
[67] A.A. Halim, H.A. Aziz, M.A.M. Johari, K.S. Ariffin, M.N. Adlan, Ammoniacal nitrogen and COD removal from semi-aerobic landfill leachate using a composite adsorbent: Fixed bed column adsorption performance, J. Hazard. Mater. 175 (2010) 960–964. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.10.103.
[68] A.M.H. Shadi, M.A. Kamaruddin, N.M. Niza, M.I. Emmanuel, M.S. Hossain, N. Ismail, Efficient treatment of raw leachate using magnetic ore iron oxide nanoparticles Fe_2O_3 as nanoadsorbents, J. Water Process Eng. 38 (2020) 101637. https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101637.
[69] K. Atkovska, B. Bliznakovska, G. Ruseska, S. Bogoevski, B. Boskovski, A. Grozdanov, Adsorption of Fe(II) and Zn(II) ions from landfill leachate by natural bentonite, J. Chem. Technol. Metall. 51 (2016) 215–222.
[70] M. Hajjizadeh, S. Ghammamy, H. Ganjidoust, F. Farsad, Amino Acid Modified Bentonite Clay as an Eco-Friendly Adsorbent for Landfill Leachate Treatment, Polish J. Environ. Stud. 29 (2019) 4089–4099. https://doi.org/10.15244/pjoes/114507.
[71] K.Y. Foo, L.K. Lee, B.H. Hameed, Batch adsorption of semi-aerobic landfill leachate by granular activated carbon prepared by microwave heating, Chem. Eng. J. 222 (2013) 259–264. https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.02.032.
[72] Z. Youcai, In: Z. Youcai, Pollut. Control Technol. Leachate from Munic. Solid Waste, Elsevier BV, 2018, pp. 1–30. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-815813-5.00001-2.
[73] H. Luo, Y. Zeng, Y. Cheng, D. He, X. Pan, Recent advances in municipal landfill leachate: A review focusing on its characteristics, treatment, and toxicity assessment, Sci. Total Environ. 703 (2020) 135468. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135468.
[74] V. Torretta, N. Ferronato, I.A. Katsoyiannis, A.K. Tolkou, M. Airoldi, Novel and conventional technologies for landfill leachates treatment: A review, Sustain. 9 (2017) 1–39. https://doi.org/10.3390/su9010009.
[75] B. Fitzke, T. Blume, H. Wienands, Á. Cambiella, In: J. Coca-Prados, G. Gutiérrez-Cervelló, Economic Sustainability and Environmental Protection in Mediterranean Countries through Clean Manufacturing Methods, Springer Science+Business Media Dordrecht, 2013, pp. 107–126. https://doi.org/10.1007/978-94-007-5079-1_6.

Scientific African 8 (2020) e00434

Contents lists available at ScienceDirect

Scientific African

journal homepage: www.elsevier.com/locate/sciaf

Treatment of landfill leachates from Fez city (Morocco) using a sequence of aerobic and Fenton processes

I. El Mrabet[a,*], M. Benzina[b], H. Valdés[c], H. Zaitan[a,*]

[a] Chemistry of Condenser Matter Laboratory (LCMC), Faculty of Sciences and Technology, Sidi Mohamed Ben Abdellah University, Fez, Morocco
[b] Laboratory "Water, Energy and Environment" (LR3E), National Engineering School of Sfax, University of Sfax, Tunisia
[c] Clean Technologies Laboratory, Universidad Católica de la Santísima Concepción, Concepción, Chile

ARTICLE INFO

Article history:
Received 9 December 2019
Revised 28 April 2020
Accepted 15 May 2020
Available online xxx

Keywords:
Advanced oxidation processes
Aerobic treatment
Fenton process
Landfill leachate

ABSTRACT

This study aims: (a) to characterize the raw leachate generated in the landfill of Fez city, and (b) to evaluate the feasibility to apply an aerobic treatment followed by a Fenton oxidation process. The aerobic treatment was conducted in a suspended grow bioreactor during 60 days. The bioreactor was monitored every 3 days, following the variation of pH, chemical oxygen demand (COD), biochemical oxygen demand (BOD_5), turbidity, conductivity, color number (CN), total suspended solids (TSS), nitrates (NO_3^--N), nitrites (NO_2^--N), and the absorbance values of the UV–vis spectrum. Results showed an elimination of 41%, 31%, 50%, 52%, and 37%, on COD, BOD_5, color number (CN), NO_2^--N and NO_3^--N, respectively. Thereafter, a Fenton oxidation process was successfully applied to the biological pre-treated leachate, improving the removal of COD, BOD_5 and color to 73%, 99.5% and 94%, respectively.

© 2020 The Authors. Published by Elsevier B.V. on behalf of African Institute of Mathematical Sciences / Next Einstein Initiative.
This is an open access article under the CC BY license.
(http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)

Introduction

The landfill of Fez city has a key role in the management of solid waste from various domestic and/or industrial activities that take place around the city. However, the generation of leachates is a critical issue of this landfill. Leachates are liquids produced as a result of rainwater percolation through a waste deposit, dissolving the elements and components of the waste due to biological and chemical reactions [1–3]. This effluent, posing bad-smelling, is highly loaded with toxic organic and inorganic compounds, humic and fulvic acids, heavy metals, bacteria, viruses, algae, among other constituents [1,4,5].

Landfill leachates are considered a potential source of pollution of water resources and may cause serious public health problems if they are discharged into water courses without any prior treatment [6–8]. Nowadays, the treatment of landfill leachates has become a great challenge especially due to the fact that environmental regulations are each time more stringent.

* Corresponding authors at: Chemistry of Condenser Matter Laboratory (LCMC), Faculty of Sciences and Technology, Sidi Mohamed Ben Abdellah University, B.P. 2202, Fez, Morocco.
E-mail addresses: imane.elmrabet@usmba.ac.ma (I. El Mrabet), hicham.zaitan@usmba.ac.ma (H. Zaitan).

https://doi.org/10.1016/j.sciaf.2020.e00434
2468-2276/© 2020 The Authors. Published by Elsevier B.V. on behalf of African Institute of Mathematical Sciences / Next Einstein Initiative. This is an open access article under the CC BY license. (http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)

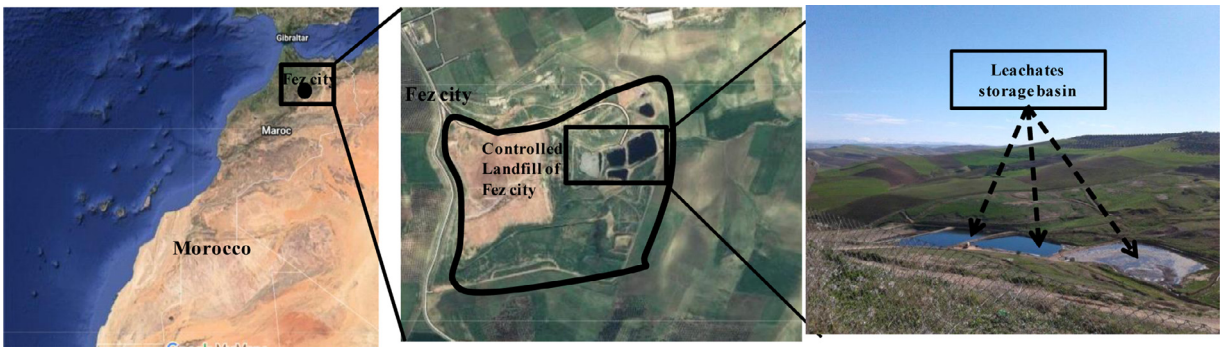


Fig. 1. Satellite image of Fez controlled landfill and leachate storage basins.

In order to reduce their adverse effects to the environment, different processes have been applied, including single or combined treatments such as: coagulation-flocculation [9], advanced oxidation technologies [10–12], precipitation, ionexchange [13], membrane filtration, adsorption [8], and anaerobic /aerobic treatments [14,15].

In particular, aerobic processes have been widely used for the treatment of leachates, with high removal efficiency in terms of COD and BOD_5 reduction. For example, in Tuscany (Italy) an aerobic treatment of the leachate resulted in the elimination of 92.85% of COD with a decrease of BOD_5/COD ratio from 0.8 to 0.1 [16], whereas in Viladecans (Spain) reductions of 61% of COD and 99% of N-NH_4^+ were reached [17]. Likewise, a 91% of COD removal in a landfill leachate of Guilin (China) was attained [18].

However, in many cases biological treatments do not offer a complete satisfactory performance. Therefore, the combination of biological and chemical processes have been widely applied to improve the treatment efficiency [2,19–21]. Thus, the Fenton oxidation process seems to be one of the most effective advanced oxidation processes (AOPs) for the elimination of refractory compounds. It has been successfully used, single or in combined processes for the depollution of different types of liquid effluents [22–25]. In this process, organic compounds are oxidized by hydroxyl radicals HO· generated by H_2O_2 under the catalytic effect of Fe^{2+} ions [26–28].

The main purpose of this research is to investigate the technical feasibility to apply a sequence of aerobic and Fenton processes for the treatment of leachates from the municipal solid waste landfill of Fez city (Morocco).

Materials and methods

Leachate sampling

Leachate samples were collected from the landfill of Fez city, located 12 km from the city center. This landfill covers an area of about 110 ha (Fig. 1) and receives more than 1000 ton of solid waste per day; which is composed nearly of 90% of household waste. Leachate samples were collected in opaque plastic bottles of 25 L capacity. Thereafter, they were transported to the laboratory, stored at 4 °C, and kept in the dark in order to minimize any biological or chemical reactions.

Experimental procedures

Biological treatment step

Two glass bioreactors of 2 L capacity were filled with the leachate. One underwent an aeration treatment (aerated leachate); while the other bioreactor remained closed (non-aerate leachate). Both bioreactors were kept at 25 ± 2 °C. For the aerated sample, an air blower with a flow rate ca. 0.175 $L.min^{-1}$ was used.

The reactor was continuously aerated during two months. Both bioreactors were monitored every three days in order to measure the evolution of physical-chemical characteristics.

Fenton treatment step

The main chemicals used during Fenton process are ferrous sulfate ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) as source of Fe^{2+} catalyst and hydrogen peroxide (H_2O_2 30% (w/w)) as oxidant reagent. H_2SO_4 (96%) and NaOH (5 M) were also used to adjust pH values.

All tests were conducted in a batch system at ambient temperature. Initially, the pretreated leachate sample was introduced into glass flasks and the pH was adjusted to the desired values in the range from 2 to 12. Then, a mass of ferrous sulfate ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) and a volume of hydrogen peroxide (H_2O_2, 30% w/w) were added in order to initiate the Fenton process. After that, the mixture was stirred under 200 rpm during 60 min of reaction. Then, the pH of the treated leachate was neutralized with NaOH or/and H_2SO_4 to a pH value ca. 7, followed by a precipitation step. Finally, the treated leachate sample was collected for characterisation (COD analysis and UV-visible measurement).

Table 1
Physical and chemical characteristics of the raw leachate from Fez landfill.

Parameter	Values	MLDS[a]
T (°C)	18	30
pH	6.26	5.5–9.5
Conductivity (μS/cm)	22,500	2700
Turbidity (NTU)	3158	NA
TSS (mg L^{-1})	60,060	100
CN	11.53	NA
COD (mg O_2 L^{-1})	95,700	500
BOD_5 (mg O_2 L^{-1})	42,000	100
BOD_5/COD	0.44	NA
Nitrate-N (mg L^{-1})	8.79	NA
Nitrite-N (mg L^{-1})	24.1	NA
Chloride (mg L^{-1})	6627	3010
Sulfate (mg L^{-1})	2541	600
Cr (mg L^{-1})	2.18	2
Cu (mg L^{-1})	0.21	2
Fe (mg L^{-1})	2.78	5
Mn (mg L^{-1})	9.19	2
Zn (mg L^{-1})	5.38	5
Ni (mg L^{-1})	0.45	5
As (mg L^{-1})	0.06	0.1

NA: not available.
[a] Moroccan Liquid Discharges Standards (MLDS, 2018).

Analytical methods

Leachate was physical-chemically characterized using standard techniques. Parameters such as: pH, temperature, electrical conductivity, turbidity, total suspended solids (TSS), chemical oxygen demand (COD), biological oxygen demand (BOD_5), chlorides (Cl^-), sulphates (SO_4^{2-}), nitrites (NO_2^-) and nitrates (NO_3^-) were measured. Moreover, the presence of heavy metals was determined by inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-AES) using a spectrometer (Activa Horiba Jobin Yvon-Ovou 1048). Additionally, UV-visible absorption measurements were conducted using an UV–visible spectrophotometer (VWR UV-6300 PC). Color number (CN) was determined using the method described by Tizaoui [29]. CN relies on the measurement of the spectral absorption coefficient (SAC) in the visible range at three different wavelengths, as indicated by Eq. (1):

$$CN = \frac{Abs^2_{436} + Abs^2_{525} + Abs^2_{620}}{Abs_{436} + Abs_{525} + Abs_{620}} \quad (1)$$

where Abs_{436}, Abs_{525}, Abs_{620} are the absorbance measurements corresponding to the wavelengths 436, 525 and 620 nm, respectively. All analytical assays were performed in duplicate, and results were presented as mean values.

Results and discussion

Leachate characterization

Physical and chemical characteristics of the raw leachate from the Fez landfill are listed in Table 1. According to Moroccan standards for liquid discharges, this leachate is characterized by enormous values in terms of COD (95,700 mg.L^{-1}), BOD_5 (42,000 mg.L^{-1}), TSS (60,060 mg.L^{-1}) and turbidity (3158 NTU). The values of these parameters could be related to its blackish color with a high color number (11.53). The high concentration of COD is due to the presence of different kinds of dissolved organic matter. Another relevant point is the high conductivity (38,600 μS.cm^{-1}), attributed to a great concentration of Cl^- (6627 mg.L^{-1}), SO_4^{2-} (2541 mg.L^{-1}), NO_3^- (8.79 mg.L^{-1}) and NO_2^- (24.1 mg.L^{-1}).

The values of pH 6.26 and BOD_5/COD ratio (0.44) indicate that this leachate can be considered as young and susceptible to be treated by biological processes. Heavy metals such as Cr, Cu, Fe, Zn, Ni and As were also detected with concentrations of 2.18, 0.21, 2.78, 5.38, 0.45 and 0.06 mg.L^{-1}, respectively.

Effect of aeration on leachate parameters

Fig. 1Sa (in supporting information) shows the evolution of leachate pH during the 60 days of biological treatment. The pH of the aerated sample increased from 6.26 to 7.63 on the third day of the aeration, and then it reached the value of 7.73 on the last day. This increase of pH is due to the consumption of acidic organic molecules, especially volatile fatty acids [30–32]. In addition to the transformation of CO_2, produced by the aerobic bacteria (Eq.(2)) [33], into bicarbonate ions (HCO_3^-) those consume H^+ ions [14,34]. This parameter remains almost constant throughout the test period for the non-aerated sample, with a small increase in the pH value from 6.26 to 6.68. The electrical conductivity (see Fig. 1Sb in

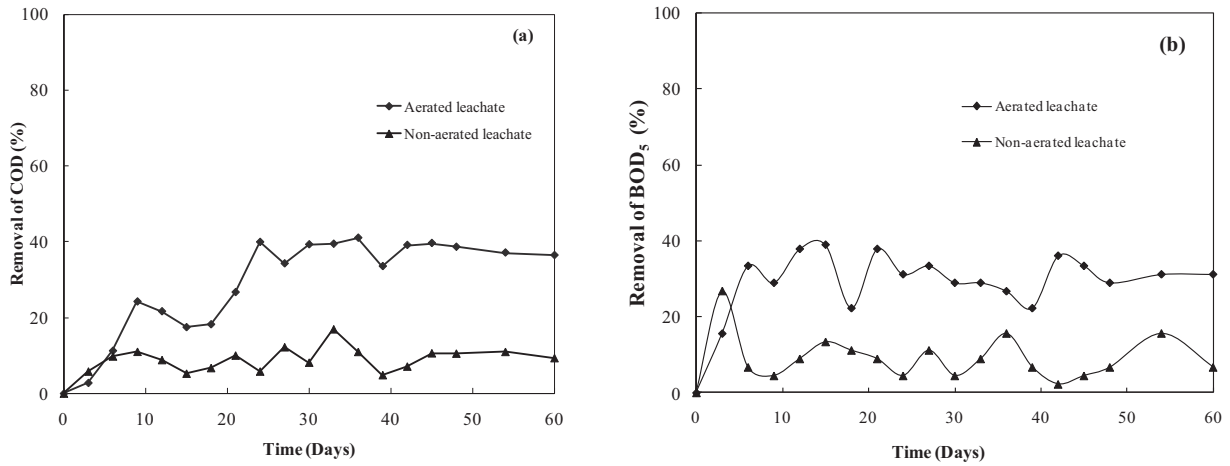


Fig. 2. Effect of aeration on: (a) COD Removal and (b) BOD_5 Removal.

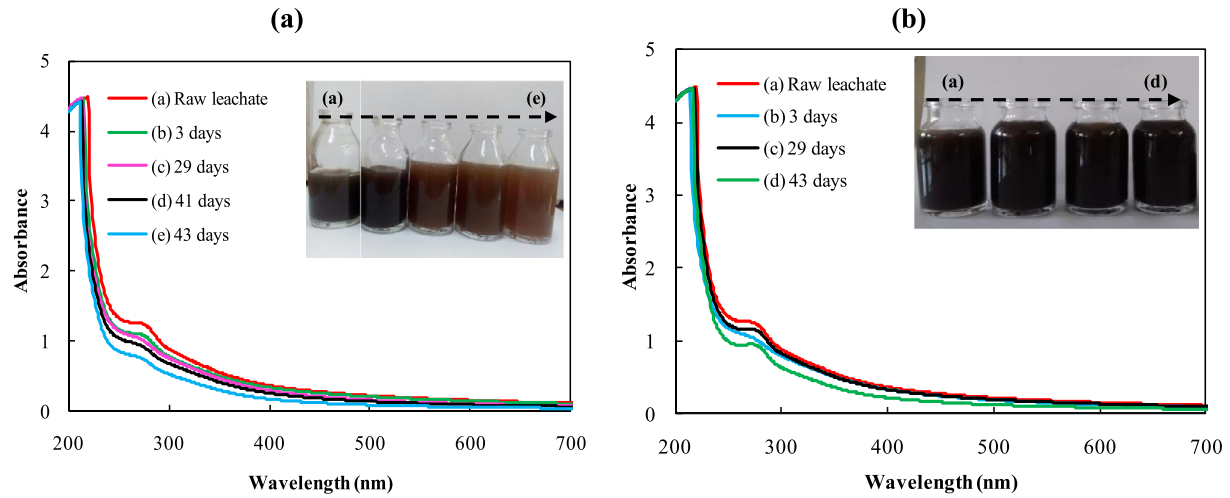


Fig. 3. Effect of (a) aeration and (b) non-aeration on the absorbance values of the UV-visible spectra and leachate color.

supporting information) varied slightly for both samples, with a low decrease in the last 10 days for the aerated leachate. At the end of the test, conductivity reached 21,900 and 20,200 μS/cm, for the aerated and non-aerated samples, respectively.

$$CHONS_{(Organic\ matter)} + O_2 + Nutrients \rightarrow CO_2 + NH_3 + C_5H_7NO_{(New\ bacterial\ cells)} \quad (2)$$

Fig. 2 shows that COD and BOD_5 elimination are significantly affected by the air supply. For the aerated sample, around 20% of COD is removed on day 18. Then, COD removal clearly increased and stabilized at around 40% on the last day of treatment. However, COD reduction for the non-aerated leachate was less important, with a removal of 11% during the last ten days. BOD_5 elimination was also more significant for the aerated sample (31%) than for the non-aerated one (11%).

The noticeable decrease of COD and BOD_5, for the aerated sample, could be explained by the oxygen injection. The presence of oxygen promotes the consumption of biodegradable organic matter by aerobic microorganisms existing in the young leachate [23,35–37]. Especially, the degradation of volatile fatty acids such as acetic, propionic, and butyric acids; which represent often more than 70% of COD [38]. However, the small reduction of these parameters in the case of non-aerated leachate could be justified by the lack of anoxic and anaerobic bacteria which could remove the organic compounds either by an anoxic or by anaerobic biodegradation mechanism [17,30].

Fig. 3a shows the evolution of the absorbance values of the UV–vis spectra of aerated leachate collected at day 3, 29, 41, and 43. The decrease of absorbance values is remarkable compared to those of raw leachate, especially in the wavelength range of 250–300 nm, which indicates the presence of organic matter: unsaturated double bonds characteristic of hydrocarbons, benzene and humic acids [39,40].

The absorbance decline complies with the samples visual aspects shown in the inserted image in Fig. 3a, where the leachate color becomes less dark depending on the days of treatment. Thus, the absorbance reduction and the discoloration of the aerated leachate confirms that the COD and BOD_5 removal could be the result of a combined mechanism, which includes aerobic biodegradation and air stripping [36]. A similar trend in the values of the absorbance of the UV–vis spectrum was observed by Liu et al. [41] who explained this decrease by the release of organic compounds into the air bubbles and their elimination by stripping. However, the value of the absorbance decreased slightly in the case of non-aerated leachate (see Fig. 3b) where the inserted image shows no color variation during the test period.

The color number (CN) evolution of the aerated leachate (see Fig. 2S in supporting information) shows a slow reduction in the first 20 days. Beyond this day, the discoloration becomes more important, where CN reached 4.86 on the last day of the aeration. Nevertheless, the color number of non-aerated sample decreased very little and achieved a value of 8.18 CN on the last day of the test. These variations are in agreement with the results obtained in Fig. 3, which show that discoloration is more important for the aerated leachate.

Nitrification and denitrification are the most important reaction mechanisms during the biological treatment [42,43]. Fig. 3S (see supporting information) shows the variation of nitrites and nitrates concentration during the treatment period. Nitrite concentration, for the aerated sample (see Fig. 3Sa in supporting information), increased from 24 $mg.L^{-1}$ to 34.46 $mg.L^{-1}$ between the first and the twelfth day. Then it was continuously reduced until reaching a value of 11.54 $mg.L^{-1}$ on the last day. The raise of nitrite concentration could be explained by ammonium (NH_4^+) transformation into nitrites (nitritation; Eq. (3)) [33,34,38] as the first step of nitrification, by ammonia-oxidizing bacteria (AOB).

The evolution of nitrates (see Fig. 3Sb in supporting information) shows a weak increase until the day 25 of aeration, which could be justified by the slow growth rate of nitrite-oxidizing bacteria (NOB), responsible of the oxidation of nitrites to nitrates (nitration; Eq. (4)) [33,34,44,5]. Afterward, a weak decrease was observed, reaching a final value of 5.56 $mg.L^{-1}$ by converting nitrates into nitrogen gas due to denitrification process Eq. (5) [38,46].

$$NH_4^+ + 1.5O_2 \rightarrow NO_2^- + 2H^+ + H_2O \quad (3)$$

$$NO_2^- + 0.5O_2 \rightarrow NO_3^- \quad (4)$$

$$\text{Organic Carbon} + NO_3^- \rightarrow CO_2 + H_2O + N_2 + HCO_3^- \quad (5)$$

However, in the case of non-aerated leachate, nitrites concentration was reduced slightly until 15.29 mg L^{-1}. This evolution could be justified by some heterotrophic microorganisms that transforms NO_2^- to gaseous N_2 through anoxic denitrification [17,45]; whereas, the variation in the concentration of nitrates was negligible and it remained almost stable around 9 mg L^{-1} during the test period. Hence, the insignificant decrease of nitrites and nitrates is likely owed to the lack of anaerobic denitrifying bacteria in the studied leachate sample [2].

Effect of Fenton on pre-aerated leachate parameters

Fenton process performance is highly affected by the initial pH of the leachate, and also by Fe^{2+} and H_2O_2 dosages. Therefore, it is necessary to study the effect of each parameter on the degradation of pollutants [22,28].

The effect of initial pH in the range from 2 to 12 on COD removal is illustrated in Fig 4. Experimental results indicate that COD reduction considerably increases from 18% to 41% by raising pH values from 2 to 8, then it remains almost stable between the pH 10 and 12. It is also noticed that varying initial pH from 2 to 8 lead to an acid final pH (from 2.15 to 5.41), though, at initial values of 10 and 12 the final pH of the samples was 6.71 and 8.9, respectively. Thus, Fenton oxidation process is more efficient at acidic pH range of reactive mixture [26,47,48]. The evolution of the absorbance values of the UV–vis spectra (200–700 nm) as a function of the initial value of pH is displayed in Fig. 5. A significant decrease in the values of the absorbance at different pH is observed in comparison to the non-aerated leachate. The decrease in the absorbance of these spectra is more important at basic initial pH. Discoloration of different samples is also noticed in the attached image, where the leachate became clearer by increasing the pH. These results show that the optimum initial pH is 8, which is the initial pH of the aerated leachate.

Fig 6 shows the effect of Fe^{2+} concentration (0 - 15,000 mg/L) on treatment efficiency. A significant enhancement in COD removal is observed when Fe^{2+} dosage increases. Thus, varying Fe^{2+} amount from 0 to 8000 mg/L, improves COD elimination from 24% to 46%. Beyond these values, COD reduction increases slightly to reach 50% at 150,000 mg/L.

The evolution of the absorbance values of the UV–vis spectra as a function of Fe^{2+} dosages is illustrated in Fig 4S (see supporting information). The variation of Fe^{2+} amount from 0 to 150,000 $mg.L^{-1}$ lead to a considerable reduction of the absorbance values of the UV–vis spectra, especially in the range of 250–300 nm. The same evolution is noticed in the attached image, where the leachate discoloration became more important when Fe^{2+} dosages increase. Therefore, high amount of Fe^{2+} enhanced the treatment efficiency in terms of COD removal and discoloration, which has been proved by several research works [22,49]. Thus, increasing the dosage of Fe^{2+}ions promotes a higher generation of $OH^{\cdot}$ radicals (Eq. (6)), favoring the degradation of organic compounds [50,51].

$$H_2O_2 + Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + HO^{\cdot} + OH^- \quad (6)$$

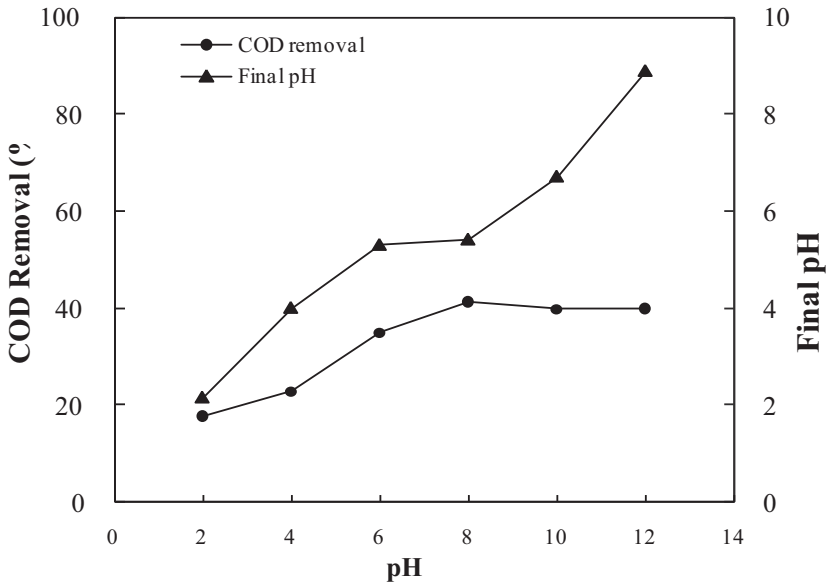


Fig. 4. Effect of initial pH on COD removal and final pH of pre-aerated leachate Initial operating conditions: $[Fe^{2+}]$= 9500 mg.L^{-1}; $[H_2O_2]$=122,000 mg.L^{-1}.

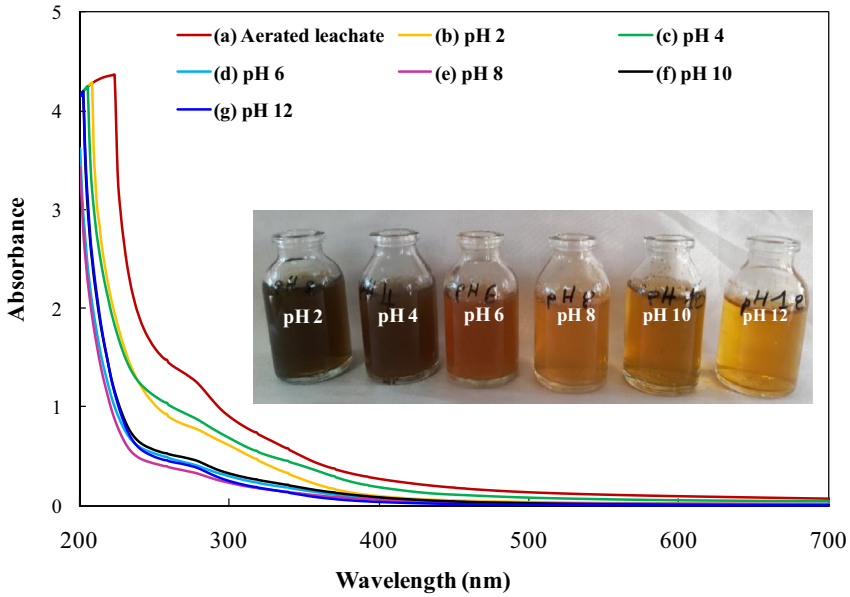


Fig. 5. Effect of initial pH on the absorbance values of UV–vis spectra and visual discoloration.

The effect of H_2O_2 dosages on Fenton performances was also investigated (see Fig 5S in supporting information). H_2O_2 dosages were varied in a range of (0 – 140,000 mg.L^{-1}). The graphical evolution shows a noticeable increase of COD removal from 28% to 38% by raising H_2O_2 concentration from 0 to 10,000 mg.L^{-1}. Afterwards, the treatment efficiency was improved slightly from 38% to 46% when the oxidant amount varied from 50,000 to 140,000 mg.L^{-1}.

The effect of H_2O_2 dosages on the variation of the absorbance values of UV–vis spectra is showed in Fig. 6S (see supporting information). These values are reduced sharply and the dark coloration was highly eliminated by increasing H_2O_2 concentration.

Many previous studies affirmed that increasing H_2O_2 dosages lead to a high production of hydroxyl radicals, which enhance the degradation of pollutants, and consequently increase COD and color leachate removal [51,52]. However, an excess of H_2O_2 affects negatively the process performances, because of the reaction of residual H_2O_2 with HO· Radicals, forming $HO^{\cdot}{}_2$ (Eq. (7)) which is characterized by a terminal reaction with non oxidation capacity [50,51].

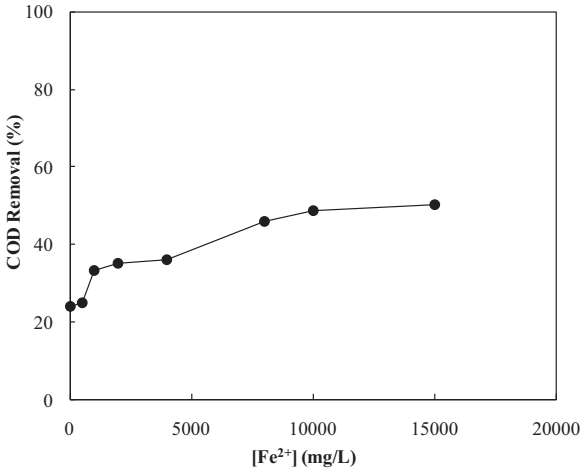


Fig. 6. Effect of Fe^{2+} dosage on COD removal of pre-aerated leachate: Initial operating conditions: pH=8; [H_2O_2]=122,000 mg.L^{-1}.

$$H_2O_2 + HO^{\cdot} \rightarrow HO^{\cdot}_2 + H_2O \quad (7)$$

The main issue in the application of the Fenton oxidation process is the determination of optimum operating conditions in terms of reagents and pH, due to the fact that optimization depends on the nature, the composition and the initial COD of effluent to be treated. Theorically, 1000 mg.L^{-1} of H_2O_2 removes 470.6 mg.L^{-1} of COD [53]. However, this calculation is not always valid for landfill leachates due to their complex and heterogeneous composition [49]. Furthermore, the optimal ratio of H_2O_2 to Fe^{2+} for leachate treatment varies widely across different research works.

Conclusions

In the present study, a sequence of aerobic treatment and Fenton oxidation process was investigated for the treatment of a young leachate sample collected from Fez city landfill characterized by a high load of pollutants, expressed by enormous values in terms of COD, BOD_5, TSS, conductivity and turbidity.

Experimental results showed that the aerobic process had significant removal efficiencies in terms of COD, BOD_5, and CN, which reached 41%, 31%, and 57.8%, respectively. Furthermore, the application of a Fenton oxidation process to the aerobic pre-treated leachate enhanced the reduction in the values of these parameters, corresponding to 73% of COD, 99.5% of BOD_5 elimination, and 94% of CN removal, under optimum operating conditions given by pH (8), Fe^{2+} (8000 mg.L^{-1}), and H_2O_2 (122,000 mg.L^{-1}).

Results confirmed that the treatment of raw young leachate with a single treatment process is not sufficient, due to the complexity and heterogeneity of the chemical compounds present in the leachate. Experimental results showed that the application of an aerobic treatment followed by Fenton oxidation process proved to be an efficient combination for the decontamination of young landfill leachates.

Hence, the combination of two or three treatment processes is necessary to remove the majority of pollutants present in landfill leachates and to reach the required standards.

Supplementary materials

Supplementary material associated with this article can be found, in the online version, at doi:10.1016/j.sciaf.2020.e00434.

References

[1] S. Renou, J.G. Givaudan, S. Poulain, F. Dirassouyan, P. Moulin, Landfill leachate treatment: review and opportunity, J. Hazard. Mater. 150 (2008) 468–493 https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.09.077.

[2] T.F.C.V. Silva, M.E.F. Silva, A.C. Cunha-Queda, A. Fonseca, I. Saraiva, M.A. Sousa, C. Gonçalves, M.F. Alpendurada, R.A.R. Boaventura, V.J.P. Vilar, Multistage treatment system for raw leachate fromsanitary landfill combining biological nitrification-denitrification/solar photo-Fenton/biological processes, at a scale close to industrial - biodegradability enhancement and evolution profile of trace pol, Water Res. 47 (2013) 6167–6186 https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.07.036.

[3] A. Fernandes, M.J. Pacheco, L. Ciríaco, A. Lopes, Review on the electrochemical processes for the treatment of sanitary landfill leachates: present and future, Appl. Catal. B Environ. 176–177 (2015) 183–200 https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.03.052.

[4] A. Gupta, R. Zhao, J.T. Novak, C.D. Goldsmith, Variation in organic matter characteristics of landfill leachates in different stabilisation stages, Waste Manage. Res. 32 (2014) 1192–1199 https://doi.org/10.1177/0734242X14550739.

[5] L. Castrillón, Y. Fernández-Nava, M. Ulmanu, I. Anger, E. Marañón, Physico-chemical and biological treatment of MSW landfill leachate, Waste Manage. 30 (2010) 228–235 https://doi.org/10.1016/j.wasman.2009.09.013.

[6] T.H. Martins, T.S.O.O. Souza, E. Foresti, Ammonium removal from landfill leachate by Clinoptilolite adsorption followed by bioregeneration, J. Environ. Chem. Eng. 5 (2017) 63–68 https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.11.024.
[7] D. Zhang, R. Vahala, Y. Wang, B.F. Smets, Microbes in biological processes for municipal landfill leachate treatment: community, function and interaction, Int. Biodeterior. Biodegrad. 113 (2016) 88–96 https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2016.02.013.
[8] Z. Chaouki, F. Khalil, M. Ijjaali, H. Valdés, S. Rafqah, M. Sarakha, H. Zaitan, Use of combination of coagulation and adsorption process for the landfill leachate treatment from Casablanca city, Desalin. Water Treat. 83 (2017) 262–271 https://doi.org/10.5004/dwt.2017.20743.
[9] Z. Chaouki, I. El Mrabet, F. Khalil, M. Ijjaali, S. Rafqah, S. Anouar, M. Nawdali, H. Valdés, H. Zaitan, Use of coagulation-flocculation process for the treatment of the landfill leachates of Casablanca city (Morocco)., J. Mater. Environ. Sci. 8 (2017) 2781–2791 http://www.jmaterenvironsci.com/Document/vol8/vol8_N8/297-JMES-Chaouki.pdf.
[10] R. Cossu, H. Ehrig, A. Muntoni, Chapter 10.4 - physical-chemical leachate treatment, in: Solid Waste Landfilling, Elsevier BV, 2018, pp. 575–632. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-407721-8.00028-0.
[11] F. Mahdad, H. Younesi, N. Bahramifar, M. Hadavifar, Optimization of Fenton and photo-Fenton-based advanced oxidation processes for post-treatment of composting leachate of municipal solid waste by an activated sludge process, KSCE J. Civ. Eng. 20 (2015) 2177–2188 https://doi.org/10.1007/s12205-015-1045-1.
[12] C. Jia, Y. Wang, C. Zhang, Q. Qin, UV-TiO2 photocatalytic degradation of landfill leachate, Water Air Soil Pollut. 217 (2011) 375–385 https://doi.org/10.1007/s11270-010-0594-7.
[13] N. Reynier, L. Coudert, J. Blais, G. Mercier, S. Besner, Treatment of contaminated soil leachate by precipitation, adsorption and ion exchange, J. Environ. Chem. Eng. 3 (2015) 1–9 https://doi.org/10.1016/j.jece.2015.03.002.
[14] M. Nag, T. Shimaoka, T. Komiya, Influence of operations on leachate characteristics in the aerobic-anaerobic landfill method, Waste Manage. 78 (2018) 698–707 https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.06.044.
[15] F.A. El-Gohary, G. Kamel, Characterization and biological treatment of pre-treated landfill leachate, Ecol. Eng. 94 (2016) 268–274 https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2016.05.074.
[16] L. Morello, R. Raga, M.C. Lavagnolo, A. Pivato, M. Ali, D. Yue, R. Cossu, The S.An.A.® concept: semi-aerobic, anaerobic, aerated bioreactor landfill, Waste Manage. 67 (2017) 193–202 https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.05.006.
[17] X. Sun, H. Zhang, Z. Cheng, S. Wang, Effect of low aeration rate on simultaneous nitrification and denitrification in an intermittent aeration aged refuse bioreactor treating leachate, Waste Manage. 63 (2017) 410–416 https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.12.042.
[18] E. Uggetti, T. Hughes-Riley, R.H. Morris, M.I. Newton, C.L. Trabi, P. Hawes, J. Puigagut, J. García, Intermittent aeration to improve wastewater treatment efficiency in pilot-scale constructed wetland, Sci. Total Environ. 559 (2016) 212–217 https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.03.195.
[19] H. Bakraouy, S. Souabi, K. Digua, O. Dkhissi, M. Sabar, M. Fadil, Optimization of the treatment of an anaerobic pretreated landfill leachate by a coagulation–flocculation process using experimental design methodology, Process Saf. Environ. Prot. 109 (2017) 621–630 https://doi.org/10.1016/j.psep.2017.04.017.
[20] R.S. Elleuch, I. Hammemi, L. Khannous, M. Nasri, N. Gharsallah, Wastewater treatment of bottle oil washing water (BOWW) by hybrid coagulation-flocculation and biological process, Desalin. Water Treat. 52 (2014) 1362–1369 https://doi.org/10.1080/19443994.2013.793972.
[21] S. Kanagasabi, Y.L. Kang, M. Manickam, S. Ibrahim, S. Pichiah, Intimate coupling of electro and biooxidation of tannery wastewater, Desalin. Water Treat. 51 (2013) 6617–6623 https://doi.org/10.1080/19443994.2013.769699.
[22] I. El Mrabet, M. Kachabi, M. Nawdali, A. Harrach, F. Khalil, M. Ijjaali, M. Benzina, H. Zaitan, Treatment of landfill leachate from Fez city (Morocco) using Fenton and photo-Fenton processes, IOP Conf. Ser. Earth Environ. Sci. 161 (2018) 1–10 https://doi.org/10.1088/1755-1315/161/1/012025.
[23] E. Kattel, A. Kivi, K. Klein, T. Tenno, N. Dulova, M. Trapido, Hazardous waste landfill leachate treatment by combined chemical and biological techniques, Desalin. Water Treat. 57 (2016) 13236–13245 https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1057539.
[24] A. Baiju, R. Gandhimathi, S.T. Ramesh, P.V. Nidheesh, Combined heterogeneous electro-Fenton and biological process for the treatment of stabilized landfill leachate, J. Environ. Manage. 210 (2018) 328–337 https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.01.019.
[25] X. Wang, J. Han, Z. Chen, L. Jian, X. Gu, C.J. Lin, Combined processes of two-stage Fenton-biological anaerobic filter-biological aerated filter for advanced treatment of landfill leachate, Waste Manage. 32 (2012) 2401–2405 https://doi.org/10.1016/j.wasman.2012.06.022.
[26] J. Xu, Y. Long, D. Shen, H. Feng, T. Chen, Optimization of Fenton treatment process for degradation of refractory organics in pre-coagulated leachate membrane concentrates, J. Hazard. Mater. 323 (2017) 674–680 https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.10.031.
[27] S. Cortez, P. Teixeira, R. Oliveira, M. Mota, Evaluation of Fenton and ozone-based advanced oxidation processes as mature landfill leachate pre-treatments, J. Environ. Manage. 92 (2011) 749–755 https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.10.035.
[28] Z. Youcai, Chapter 2 - physical and chemical treatment processes for leachate, in: Pollut. Control Technol. Leachate from Munic. Solid Waste, Elsevier BV, Shanghai, China, 2018, pp. 31–183. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-815813-5.00002-4.
[29] C. Tizaoui, L. Bouselmi, L. Mansouri, A. Ghrabi, Landfill leachate treatment with ozone and ozone/hydrogen peroxide systems, J. Hazard. Mater. 140 (2007) 316–324 https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.09.023.
[30] Z.Y. Han, D. Liu, Q. Bin Li, G.Z. Li, Z.Y. Yin, X. Chen, J.N. Chen, A novel technique of semi-aerobic aged refuse biofilter for leachate treatment, Waste Manage. 31 (2011) 1827–1832 https://doi.org/10.1016/j.wasman.2011.03.016.
[31] S. De, T. Hazra, A. Dutta, Treatment of landfill leachate by integrated sequence of air stripping, coagulation–flocculation and adsorption, Environ. Dev. Sustain. (2017) 1–21 https://doi.org/10.1007/s10668-017-0053-3.
[32] W. Li, Y. Sun, H. Wang, Y. nan Wang, Improving leachate quality and optimizing CH4 and N2O emissions from a pre-aerated semi-aerobic bioreactor landfill using different pre-aeration strategies, Chemosphere 209 (2018) 839–847 https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.06.148.
[33] J. Wiszniowski, D. Robert, J. Surmacz-Gorska, K. Miksch, J.V. Weber, Landfill leachate treatment methods: a review, Environ. Chem. Lett. 4 (2006) 51–61 https://doi.org/10.1007/s10311-005-0016-z.
[34] D. Bove, S. Merello, D. Frumento, S. Al Arni, B. Aliakbarian, A. Converti, A critical review of biological processes and technologies for landfill leachate treatment, Chem. Eng. Technol. 38 (2015) 2115–2126 https://doi.org/10.1002/ceat.201500257.
[35] R. Yazdani, M.E. Mostafid, B. Han, P.T. Imhoff, P. Chiu, D. Augenstein, M. Kayhanian, G. Tchobanoglous, Quantifying factors limiting aerobic degradation during aerobic bioreactor landfilling, Environ. Sci. Technol. 44 (2010) 6215–6220 https://doi.org/10.1021/es1022398.
[36] K. Mahmud, M.D. Hossain, S. Shams, Different treatment strategies for highly polluted landfill leachate in developing countries, Waste Manage. 32 (2012) 2096–2105 https://doi.org/10.1016/j.wasman.2011.10.026.
[37] P. Melidis, Landfill leachate nutrient removal using intermittent aeration, Environ. Process. 1 (2014) 221–230 https://doi.org/10.1007/s40710-014-0022-x.
[38] H. Ehrig, R. Stegmann, T. Robinson, Chapter 10.3 - biological leachate treatment, in: Solid Waste Landfilling (Concepts, Process. Technol., Elsevier BV, 2018, pp. 541–574. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-407721-8.00027-9.
[39] J.P. Croue, M.F. Benedetti, D. Violleau, J.A. Leenheer, Characterization and copper binding of humic and nonhumic organic matter isolated from the South Platte River: evidence for the presence of nitrogenous binding site, Environ. Sci. Technol. 37 (2003) 328–336 https://doi.org/10.1021/es020676p.
[40] J.L. Weishaar, G.R. Aiken, B.A. Bergamaschi, M.S. Fram, R. Fujii, K. Mopper, Evaluation of specific ultraviolet absorbance as an indicator of the chemical composition and reactivity of dissolved organic carbon, Environ. Sci. Technol. 37 (2003) 4702–4708 https://doi.org/10.1021/es030360x.
[41] Z. Liu, W. Wu, P. Shi, J. Guo, J. Cheng, Characterization of dissolved organic matter in landfill leachate during the combined treatment process of air stripping, Fenton, SBR and coagulation, Waste Manage. 41 (2015) 111–118 https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.03.044.
[42] J. Niu, T. Zhang, Y. He, H. Zhou, A. Zhao, Y. Zhao, Pretreatment of landfill leachate using deep shaft aeration bioreactor (DSAB) in cold winter season, J. Hazard. Mater. 252–253 (2013) 250–257 https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.02.059.
[43] R.B. Brennan, E. Clifford, C. Devroedt, L. Morrison, M.G. Healy, Treatment of landfill leachate in municipal wastewater treatment plants and impacts on effluent ammonium concentrations, J. Environ. Manage. 188 (2017) 64–72 https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.11.055.

[44] D. Hira, N. Aiko, Y. Yabuki, T. Fujii, Impact of aerobic acclimation on the nitrification performance and microbial community of landfill leachate sludge, J. Environ. Manage. 209 (2018) 188–194 https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.12.056.
[45] Y.H. Ahn, H.C. Choi, Autotrophic nitrogen removal from sludge digester liquids in upflow sludge bed reactor with external aeration, Process Biochem 41 (2006) 1945–1950 https://doi.org/10.1016/j.procbio.2006.04.006.
[46] R.R. Karri, J.N. Sahu, V. Chimmiri, Critical review of abatement of ammonia from wastewater, J. Mol. Liq. 261 (2018) 21–31 https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.03.120.
[47] Y.S. Jung, W.T. Lim, J. Park, Y. Kim, Effect of pH on Fenton and Fenton-like oxidation, Environ. Technol. 30 (2009) 183–190 https://doi.org/10.1080/09593330802468848.
[48] H.S. Erkan, O. Apaydin, Final treatment of young, middle-aged, and stabilized leachates by Fenton process : optimization by response surface methodology, Desalin. Water Treat. 54 (2015) 342–357 https://doi.org/10.1080/19443994.2014.883328.
[49] Y. Deng, J.D. Englehardt, Treatment of landfill leachate by the Fenton process, Water Res. 40 (2006) 3683–3694 https://doi.org/10.1016/j.watres.2006.08.009.
[50] X. Cao, H. Lou, W. Wei, L. Zhu, Treatment of tetrahydrofuran wastewater by the Fenton process : response surface methodology as an optimization tool, Water Sci. Technol. 69 (2014) 1080–1087 https://doi.org/10.2166/wst.2014.017.
[51] P.H. Nakhate, H.G. Patil, K.V. Marathe, Intensification of landfill leachate treatment by advanced Fenton process using classical and statistical approach, Chem. Eng. Process. Process Intensif. 133 (2018) 148–159 https://doi.org/10.1016/j.cep.2018.10.004.
[52] Y. Zhong, X. Liang, Y. Zhong, J. Zhu, S. Zhu, P. Yuan, H. He, J. Zhang, Heterogeneous UV/Fenton degradation of TBBPA catalyzed by titanomagnetite: catalyst characterization, performance and degradation products, Water Res. 46 (2012) 4633–4644 https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.06.025.
[53] Y.W. Kang, K.Y. Hwang, Effects of reaction conditions on the oxidation efficiency in the Fenton process, Water Res. 34 (2000) 2786–2790 https://doi.org/10.1016/S0043-1354(99)00388-7.

Conclusion générale et perspectives

La production des lixiviats des décharges urbaines demeure un souci environnemental majeur tant pour les pays développés que pour ceux en voie de développement. Le Maroc est l'un des pays émergeants déployant des efforts considérables pour lutter contre ce fléau et atténuer ses effets néfastes sur l'environnement et la santé humaine à travers ses ratifications des accords et des décisions issus des sommets climatiques internationaux, ainsi qu'à travers la mise en œuvre des textes législatifs qui fixent les valeurs limites des rejets liquides. Afin de répondre à ces réglementations, le développement des procédés de traitement de ces effluents s'avère une nécessité environnementale.

Les lixiviats sont parmi les effluents chimiques les plus toxiques. Souvent, ils sont une source de contamination importante des ressources hydriques en eaux superficielles et souterraines mais aussi ils affectent par leurs quantités importantes les eaux usées industrielles, déversées dans les milieux récepteurs. Pour réduire leurs teneurs émises dans le milieu aquatique, plusieurs procédés de traitement ont été utilisés dont les plus importants, qui ont été étudiés dans le cadre de la présente thèse, reposent sur des méthodes physiques telles que la coagulation/floculation et l'adsorption, des méthodes biologiques comme l'aération et des procédés d'oxydation avancée (Fenton, Photo-Fenton, oxydation par les radicaux sulfates).

Dans ce sens, le présent travail est organisé en trois volets :

■ Caractérisation physico-chimique de deux lixiviats jeune (LJ) et stabilisé (LS) de la décharge publique contrôlée de la ville de Fès échantillonnés pendant trois campagnes de prélèvement Durant l'année 2017 (Janvier, Mai et Septembre). Les sites de prélèvement ont été choisis de telle sorte d'avoir la qualité du lixiviat requise pour l'étude.

■ Traitement du lixiviat stabilisé par les procédés d'oxydation avancée : Fenton et Photo-Fenton, oxydation par les radicaux sulfates et optimisation du procédé Fenton par le plan de surface de réponse Box-Behnken.

■ Etude de procédés combinés obtenus par couplage en séquentiel de la Coagulation/Floculation–Adsorption sur une biomasse locale de type Cupressus Sempervirens (CS) et Fenton – Adsorption sur un adsorbant naturel inorganique (Bentonite) pour le traitement

du lixiviat stabilisé (LS), puis le procédé combiné Aération – Fenton pour le traitement du lixiviat jeune (LJ).

Les matériaux adsorbants utilisés au cours de l'adsorption sont une biomasse locale abondante qui est la Cupressus Sempervirens et une argile Marocaine de type Bentonite provenant d'un site géologique situé dans la région du Nador au Nord-Est du Maroc. Ces adsorbants ont été traités et caractérisés avant adsorption par les techniques : IRTF, MEB/EDX, DRX, Méthode BET (Isothermes d'adsorption/désorption d'azote), Méthode de Boehm, pH du point de charge zéro (pH_{pzc}).

Pour la Bentonite, les caractérisations ont révélé que ce matériau est de structure mésoporeuse avec une surface BET de 51,7 $m^2.g^{-1}$ et un volume total de pores égal à 0,11 $cm^3.g^{-1}$. Il est également caractérisé par une surface hétérogène avec des tailles de particules irrégulières avec la présence de la montmorillonite comme composant principal.

La caractérisation physico-chimique des lixiviats étudiés a montré une forte charge polluante dépassant largement les normes marocaines des rejets liquides. Le lixiviat stabilisé (LS) a révélé les valeurs des paramètres suivants : pH = 8, DCO = 5581 $mg.L^{-1}$, DBO_5 = 520 $mg.L^{-1}$, turbidité = 180 NTU, et une conductivité= 33.3 $mS.cm^{-1}$, alors que le lixiviat jeune (LJ) a été caractérisé par un pH = 5.9, DCO = 80956 $mg.L^{-1}$, DBO_5 = 40723 $mg.L^{-1}$, turbidité = 3729 NTU et une conductivité = 26 $mS.cm^{-1}$. La variation et l'hétérogénéité des paramètres physicochimiques des lixiviats LJ et LS, prélevés pendant les différentes saisons de de l'année, indiquent que la qualité et la composition de ces effluents sont significativement liées aux interactions entre plusieurs facteurs : le mode de consommation de la population, la composition et la quantité des déchets solides, les conditions météorologiques, l'âge et l'hydrogéologie de la décharge, …

Dans le but d'avoir une étude comparative et d'élucider les meilleures performances des différents procédés de traitement des lixiviats appliqués seuls ou en combinaison, nous avons présenté, sous forme d'histogrammes illustrés par la figure A, les principaux résultats obtenus en termes d'abattement de la DCO et de la réduction de l'indice de couleur. L'objectif est de mettre la lumière sur la technologie de dépollution des lixiviats offrant la meilleure efficacité vis-à-vis de l'abattement de la charge polluante émanant des deux types de lixiviat étudiés.

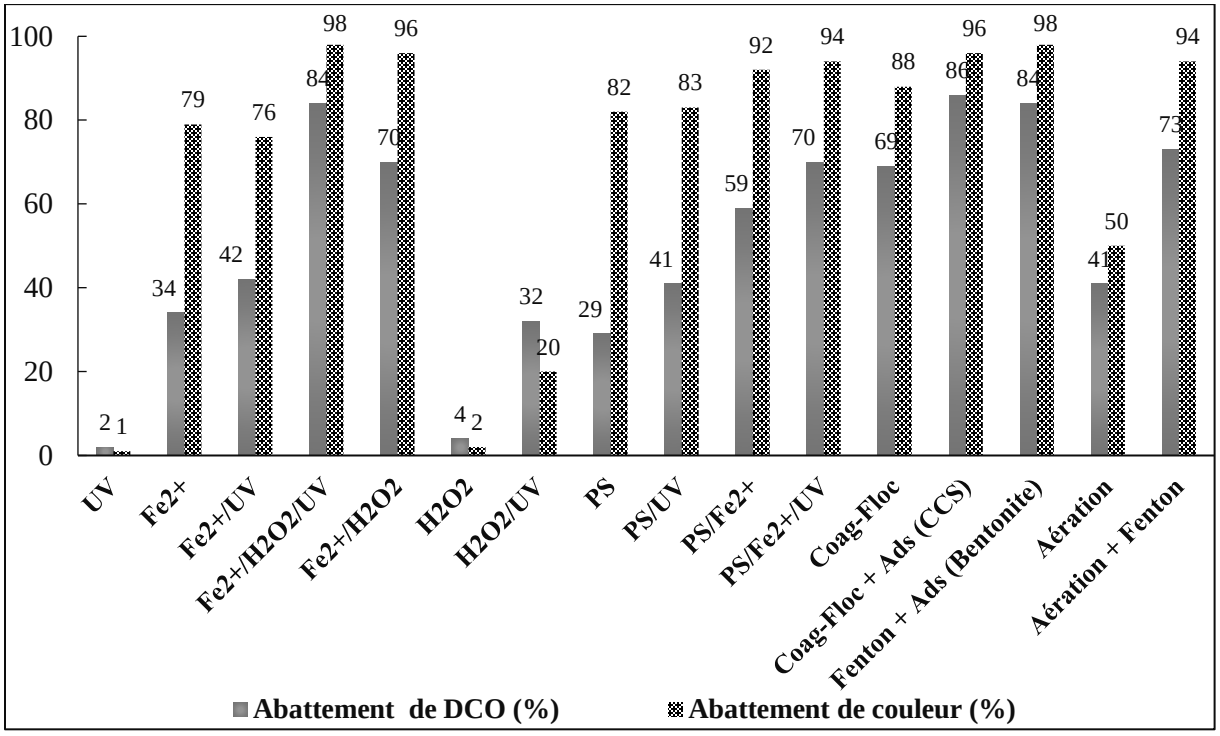


Figure A: Abattement de DCO et de l'indice de couleur des lixiviats traités par les différents procédés appliqués

L'étude des lixiviats de la décharge publique de la ville de Fès par des procédés conventionnels ou combinés a conduit aux principales conclusions suivantes :

● Procédé Fenton et photo-Fenton :

- L'étude de l'efficacité du procédé Fenton dans des conditions optimisées au Laboratoire (pH et concentrations de H_2O_2 et de Fe^{2+}) a montré que les meilleurs rendements ont été obtenus à pH ≃ 3 et des concentrations du catalyseur Fe^{2+} et d'oxydant H_2O_2 bien optimisées. En dessous de ces valeurs optimales, l'efficacité du procédé est insuffisante pour dégrader la majorité des composés organiques contenus dans le lixiviat et au-delà de ces valeurs limites une inhibition de la dégradation peut avoir lieu par des réactions secondaires des réactifs en excès.

- Comme bien illustré dans la figure A, le procédé photo-Fenton s'affiche comme le meilleur procédé de traitement avec un taux d'abattement de la DCO de 84% suivi par le procédé Fenton 70% et le classement suivant est établi : Fe^{2+}/H_2O_2/UV-A (84 %) > Fe^{2+}/H_2O_2 (70%) > Fe^{2+}/UV-A (42 %) > H_2O_2/UV-A (32%) > H_2O_2 (4%) > UV-A (2%).

- Les procédés Fenton et photo-Fenton ont une cinétique très rapide dont le temps nécessaire pour atteindre un taux d'abattement maximal de la pollution organique est de l'ordre de 30 min.

● Optimisation du procédé Fenton par le biais du plan de surface de réponse Box-Behnken :

- Le plan de surface de réponse Box-Behnken s'avère être un outil statistique très efficace pour étudier la corrélation entre les paramètres indépendants et les réponses d'un procédé quelconque et pour identifier les conditions optimales pour les réponses souhaitées.
- Les résultats de l'analyse des variances (ANOVA) montrent que le modèle reliant les deux réponses (abattement de la DCO et de l'indice de couleur) et les variables a été bien validé, et que les deux réponses sont significativement affectées par le pH et la concentration de Fe^{2+}.
- Les analyses statistiques indiquent que les conditions optimales sont : pH = 2.8, $[Fe^{2+}]$ = 1621 $mg.L^{-1}$ et $[H_2O_2]$ = 2500 $mg.L^{-1}$ permettant d'obtenir les efficacités de 85% pour la DCO et 96% pour la couleur.

● Procédé d'oxydation avancée par les radicaux sulfate :

- L'efficacité du système étudié en termes d'abattement de la DCO semble être influencée par différents paramètres, principalement le pH, la concentration du persulfate, la teneur en ions ferreux, la présence ou l'absence du rayonnement lumineux UV-A et le temps de la réaction.
- Les conditions opératoires ont été optimisées : $[S_2O_8^{2-}]$ = 14000 $mg.L^{-1}$; $[Fe^{2+}]$ = 1600 $mg.L^{-1}$, pH = 3 et temps de réaction = 1 h et l'efficacité des différents systèmes pour le l'élimination de la DCO de lixiviat et de l'indice de couleur a été classée selon l'ordre suivant (Figure A) :

✓ Pour la DCO : $S_2O_8^{2-}/Fe^{2+}/UV\text{-}A > S_2O_8^{2-}/Fe^{2+} > Fe^{2+}/UV\text{-}A > S_2O_8^{2-}/UV > Fe^{2+} > S_2O_8^{2-} > UV\text{-}A$

✓ Pour l'indice de couleur : $S_2O_8^{2-}/Fe^{2+}/UV\text{-}A > S_2O_8^{2-}/Fe^{2+} > S_2O_8^{2-}/UV > S_2O_8^{2-} > Fe^{2+} > Fe^{2+}/UV\text{-}A > UV\text{-}A$.

Les rendements optimums de réduction de la DCO sont de 70 et 59% respectivement pour les systèmes : $S_2O_8^{2-}/Fe^{2+}/UV\text{-}A$ et $S_2O_8^{2-}/Fe^{2+}$.

● Procédé combiné coagulation/floculation – adsorption sur la biomasse CCS :

- Le prétraitement par coagulation-floculation utilisant la dose optimale de 20 $g.L^{-1}$ de $FeCl_3$ à pH = 8 entraine une réduction quasi-totale de la turbidité (95 %) et une élimination significative de la DCO (69%) ;
- Dans les conditions expérimentales optimales (1 $g.L^{-1}$ d'adsorbant, pH = 7 et 8 h d'adsorption), le traitement du lixiviat par coagulation-floculation suivie de l'adsorption sur la biomasse CS a

permis d'atteindre des taux d'abattement de 86, 96 et 93 % respectivement pour la DCO, DBO_5 et l'indice de couleur ;

- Les isothermes d'adsorption de la DCO ont été corrélées par le modèle de Langmuir et les données cinétiques expérimentales ont été bien ajustées au modèle de pseudo-second ordre.

● Procédé combiné Fenton – Adsorption sur la bentonite :

- L'application du procédé Fenton seul mène à des rendements de réduction de la DCO et de l'indice de couleur respectivement de 73 et 92% pour le lixiviat LS alors qu'après couplage avec l'adsorption, dans les conditions optimales : 3 $g.L^{-1}$ de bentonite, pH=5, temps de contact = 5h et T = 35 °C ; ces rendements ont significativement augmenté à 84 et 98% respectivement.
- La modélisation de l'adsorption du lixiviat sur la bentonite, préalablement prétraité par Fenton, a montré que les modèles pseudo-second ordre et Freundlich sont les plus appropriés pour ajuster respectivement les données cinétiques expérimentales et les isothermes de l'adsorption.

● Procédé combiné Aération – Fenton :

- Le traitement du lixiviat jeune (LJ) par le procédé biologique par aération a conduit à l'élimination de 41 ; 31 et 57.8% respectivement pour de la DCO, la DBO_5 et l'indice de couleur.
- L'oxydation par le procédé Fenton du lixiviat LJ prétraité par aération sous les conditions optimales : pH = 8 ; $[Fe^{2+}]$ = 80000 mg/L et $[H_2O_2]$ = 122000 mg/L, a considérablement favorisé la réduction de la DCO, de la DBO_5 et de l'indice de couleur avec des rendements respectifs de 73 ; 99,5 et 94%.

Les résultats prometteurs des procédés appliqués et leurs limitations pour atteindre les normes marocaines des rejets liquides permettent d'envisager les perspectives suivantes :

- Appliquer des procédés tertiaires pour améliorer davantage les taux d'épuration des lixiviats jeune et stabilisé ;
- Procéder à une évaluation économique et mettre en place des prototypes des procédés de traitement en visant par la suite leur utilisation à l'échelle industrielle ;
- Réaliser des bio-essais pour l'évaluation de la toxicité des lixiviats traités visant leur réutilisation pour l'irrigation ;

- Valoriser des matériaux naturels à faible coût comme des adsorbants et/ou des supports photocatalytiques pour le traitement des lixiviats ;