جامعة سيدي محمد بن عبد الله بفاس
UNIVERSITE SIDI MOHAMED BEN ABDALLAH DE FES
كلية العلوم ظهر المهراز فاس
FACULTE DES SCIENCES DHAR EL MEHRAZ FES



N° d'Ordre : 83 **/2020**

Formation Doctorale : Molécules Bioactives, Santé et Biotechnologies

Discipline : Biologie

Spécialité : Biochimie et Biotechnologie

Laboratoire : Laboratoire de Biotechnologie, Environnement, Agro-alimentaire et Santé (LBEAS)

THESE DE DOCTORAT

Présentée par

EL KARRACH Karima

Contribution au traitement des effluents de tannerie par voies biologique et physico-chimique : Optimisation, modélisation et innovation

Soutenue le 26/ Décembre / 2020 devant le jury composé de :

Pr. TALEB Mustapha	***Faculté des Sciences Dhar El Mahraz- Fès***	***Président***
Pr. ASEHRAOU Abdeslam	***Faculté des Sciences- Oujda***	***Rapporteur***
Pr. LHASSANI Abdelhadi	***Faculté des Sciences et Techniques- Fès***	***Rapporteur***
Pr. CHAHLAOUI Abdelkader	***Faculté des Sciences- Meknès***	***Rapporteur***
Pr. EL GHACHTOULI Naima	***Faculté des Sciences et Techniques- Fès***	***Examinateur***
Pr. BOUIA Abdelhak	***Faculté des Sciences Dhar El Mahraz- Fès***	**Examinateur**
Pr. MERZOUKI Mohammed	***Faculté des Sciences Dhar El Mahraz- Fès***	**Directeur de thèse**

Année universitaire : 2019-2020

AVANT PROPOS

❖ **Bourses :**

-Bourse d'excellence N° 13USMBA2015 attribuée par le Centre National de la Recherche Scientifique et Technique (CNRST), édition 2015.

-Bourse de mobilité N° 49821 attribuée par le programme Erasmus+ KA107 sous code I-PADOVA01. La mobilité a duré 6 mois au sein du laboratoire d'ingénierie industrielle à l'université de Padoue, Italie.

❖ **Reviewer du journal** ''Biomass Conversion and Biorefinery'' et membre du journal ''Water Process Engineering''.

❖ **Laboratoires :** Ce travail de recherche a été effectué au sein des laboratoires suivants**:**

-Laboratoire de Biotechnologie, Environnement, Agro-alimentaire et Santé (LBEAS) à la faculté des Sciences Dhar ElMahraz, université Sidi Mohammed ben Abdellah de Fès, Maroc. Les principales activités et manipulations, présentées dans ce présent travail, ont été réalisées au sein de ce laboratoire.

- Laboratoire d'ingénierie industrielle à l'université de Padoue, Italie.

❖ **Contact :** Pour toutes remarques, critiques, questions, suggestions ou même une discussion autour de ce présent travail, merci de me contacter via cette adresse mail suivant : Karima-elkarrach@outlook.com.

Publications nationales et internationales

Elkarrach K., Merzouki M., Laidi O., Biyada S., Omor A., Benlemlih M., 2020a. Sequencing Batch Reactor: Inexpensive And Efficient Treatment For Tannery Effluents Of Fez City In Morocco, Desalination and Water Treatment (IF: 1,388/ Q2). 203, 1-7/Doi: 10.5004/Dwt.2020.26151

Elkarrach K., Merzouki M., Biyada S., Benlemlih M., 2020b. Bioaugmentation Process For The Treatment Of Tannery Effluents In Fez, Morocco: An Eco-Friendly Treatment Using Novel Chromate Bacteria, Water Process Engineering (IF: 3,465/ Q1). 38- 101-589, Https://Doi.Org/10.1016/J.Jwpe.2020.101598

Elkarrach K., Merzouki M., Laidi O., Omor A., Benlemlih M., 2018.Treatment Of Tannery Effluents Of Fez City By The Sequential Batch Reactor, European Journal of Scientific Research. 150, 334-348.

Elkarrach K., Merzouki M., Laidi O., Omor A., Biyada S., Benlemlih M., 2020. Combination of chemical and biological processes for the treatment of tannery effluent of Fez city in Morocco, Desalination and Water Treatment (**ACCEPTED**)

Biyada S., Merzouki M., **Elkarrach K.**, Benlemlih M., 2020. Spectroscopic characterization of organic matter transformation during composting of textile solid xaste using UV-Visible spectroscopy, Infrared spectroscopy and X-ray diffraction (XRD), Microchemical Journal (IF: 3,594/ Q2), 159, 105-314. https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.105314

Elmountassir R., Bennani B., Miyah Y., Fegousse A., ElMouhri G., Oumokhtar B., Khatouf M., **Elkarrach K.**, Benjelloun Toulmi G., Lahrichi A., 2019. Microbiological and physicochemical characterization of hospital effluents before and after treatment with two types of Sawdust, Journal of chemistry, 1, 1-10. Doi: 10.1155/2019/3275101

ElMouhri G., Merzouki M., Miyah Y., **Elkarrach K.**, Mejbar F., Elmountassir R., Lahrichi A., 2019. Valorization of two biological materials in the treatment of tannery effluents by filtration, Moroccan Journal of chemistry, 7(1), 183-193

Omor A., Rais Z., El Rhazi K., Merzouki M., **Elkarrach K.**, Elallaoui N., Taleb M., 2017. Optimization Of The Method Wastewater Treatment Of Unit Bovine Hides's Unhairing Liming , Journal of Materials and Environmental Science, 8(4), 1235-1246

Laidi O., Merzouki M., **El Karrach K**., Benlemlih M., 2015. Brassware wastewater treatment optimization in the city of Fez with sequencing batch reactor using activated sludge. Journal of Materials and Environmental Science, 6(6), 1562-1569.

Elkarrach K., Merzouki M., Laidi O., Benlemlih M., 2020. Aerobic denitrification using *Bacillus Pulminus, Arthorobacter sp.*, and *Streptomyces Lusitanus:* Novel isolated denitrifying bacteria. Bioresource Technology (Submitted)

Communications Scientifiques

Communications orales :

Elkarrach K., Merzouki M., Biyada S., Benlemlih M ., 01 Décembre 2018.. Treatment of tannery effluent of Fez city by solid waste. Doctoriales 2ème Edition: L'innovation et l'Etat de l'environnement dans les pays d'Afrique, à L'école Supérieure De Technologie-Essaouira, Université Kadi Ayyad.

Elkarrach K., Merzouki M., Omor A., Benlemlih M., 12-14 Décembre 2017. Dénitrification en aérobie**.** 6ème édition du congrès international « Eaux, Déchets & Environnement (EDE6) », à la faculté des Sciences et Techniques Beni Mellal, Université Sultan Moulay Slimane.

Elkarrach K., Merzouki M., Omor A., Benlemlih M., 5 Novembre 2016. Effet de la charge appliquée sur le traitement des effluents de tanneries de la ville de Fès par SBR. 3ème édition du colloque international sur la Valorisation Des Déchets pour un Développement Durable (V3D-2016) sous le label COP22 et thème « Prévention de la pollution et gestion durable des rejets solides et liquides », à la Faculté des Sciences Dhar ElMaheraz, Université Sidi Mohammed Ben Abdellah.

Elkarrach K., Merzouki M., Omor A., Benlemlih M., 24-25 Octobre 2016. Traitement des effluents de tanneries de la ville de Fès : Optimisation de la charge appliquée. 2ème Journée des Procédés pour l'Energie et l'Environnement, sous le thème « Procédés Propres et Valorisation de Bioressources et de Traitement des Rejets », à la Faculté Polydisciplinaire de Taza, Université Sidi Mohammed Ben Abdellah.

Biyada S., Merzouki M., **Elkarrach K**., Benlemlih M., 20-22 Novembre 2019. Bioaugmentation: An emerging strategy of industrial solid waste treatment. 7ème Edition du Congrès International: Eau Déchets et Environnement (EDE7), à l'Ecole Supérieure de Technologie de Sale, Université Mohamed V.

Omor A., Rais Z., ElGhazi K., Driouch M., Sfaira M., ElAllaoui N., **ElKarrach K.**, Merzouki M., Taleb M., 05 Novembre 2016. Optimisation du procédé de traitement des sulfures dans un effluent industriel. 3ème colloque international: Valorisation Des Déchets Pour Un Développement Durable (V3D-2016), labellisé par le comité de pilotage de la COP22 sous thème « Gestion durable des rejets solides et liquides et prévention de la pollution », à la Faculté des Sciences Dhar ElMaheraz, Université Sidi Mohammed Ben Abdellah.

Omor A., Rais Z., Taleb M., ElGhazi K., Merzouki M., ElAllaoui N., Ouazzani K., **ElKarrach K.**, 3-4 Décembre 2015. Effluents de l'unité d'épilage-pelanage de la peau des bovins : Caractérisation et désulfuration. 2ème édition du colloque international : Valorisation des Déchets pour un Développement Durable (V3D-2015), à la Faculté De Médecine et de Pharmacie de Fès, Université Sidi Mohammed Ben Abdellah.

El Mouhri G., Merzouki M., Miyah Y., **Elkarrach K.**, Elmountassir R., Fegousse A., Kachkoul R., Lahrichi A., 25-26 Octobre 2017. Optimisation des paramètres de la filtration sur colonne de l'effluent d'une tannerie par les sables marins. 5ème Edition du colloque international : Eau, Recyclage et Valorisation des déchets (ERVD'5), Université AlAkhawayn.

Communications Affichées :

Elkarrach K., Merzouki M., Benlemlih M., 13-14 Février 2018. Traitement des effluents de tanneries de la ville de Fès par voie biologique et physique. 4ème Edition du Symposium International sur les biotechnologies sous le thème « Biotechnologies Environnementales : Recherche, Applications et Enjeux pour le Maroc, à la Faculté de Médecine et de Pharmacie de Fès, Université Sidi Mohammed Ben Abdellah.

Elkarrach K., Merzouki M., Omor A., Benlemlih M., 20-21 Avril 2016. Traitement des effluents de tanneries de la ville de Fès par SBR : Optimisation de la charge. 2ème Congrès International : Environnement et développement durable (E2D), à l'Ecole Supérieure De Technologie de Salé, Université Mohammed V.

Elkarrach K., Merzouki M., Omor A., Benlemlih M., 23 Novembre 2015. Traitement des effluents de tanneries par le réacteur séquentiel discontinu. 1ème forum du Pôle de Recherche, Eau et Environnement, à la Faculté Des Sciences Et Techniques, Université Sidi Mohammed Ben Abdellah.

Elkarrach K., Merzouki M., Omor A., Benlemlih M., 13 Novembre 2015. Traitement des effluents de tanneries par voie biologique. 1ème forum du Pôle de Biotechnologie, à la Faculté des Sciences Dhar Elmaheraz, Université Sidi Mohammed Ben Abdellah.

El Mouhri G., Merzouki M., Miyah Y., **Elkarrach K.**, Elmountassir R., Fegousse A., Kachkoul R., Lahrichi A., 25-26 Octobre 2017. Valorization of wood sawdust in the treatment of tannery effluents by filtration. 5ème Edition du colloque international : Eau, Recyclage et Valorisation des déchets (ERVD'5), à l'Université AlAkhawayn Ifrane.

El Mouhri G., Merzouki M., Miyah Y., **Elkarrach K.**, Elmountassir R., Fegousse A., Kachkoul R., Lahrichi A., 25-26 Octobre 2017. Valorization of marine sand in the treatment of tannery effluents by filtration. 5ème Edition du colloque international : Eau, Recyclage et Valorisation des déchets (ERVD'5), à l'Université AlAkhawayn Ifrane.

Omor A., ElGhazi K., ElAllaoui N., **ElKarrach K.**, Merzouki M., Taleb M., Rais Z., 11-12 Mai 2018. Caractérisation et traitement des effluents chargés en sulfures provenant de deux types de tanneries : Modernes et artisanales. Colloque international : Valorisation des Déchets pour un Développement Durable (V3D 2018), à la Faculté des Sciences Dhar Elmaheraz, Université Sidi Mohammed Ben Abdellah.

Omor A., Rais Z., ElGhazi K., ElAllaoui N., **ElKarrach K.**, Merzouki M., Taleb M., 07 Novembre 2016. Caractérisation et traitement des eaux usées d'unités d'épilage-pelanage de tannerie. 1ère Journée Internationale, labellisée par le comité de pilotage de la COP22 « Sensibilisation environnementale et collective au tri des déchets à la source, à la production de l'application du compost », à l'Ecole Nationale Supérieure d'Electricité et de Mécanique (ENSEM).

Omor A., Rais Z., Taleb M., ElGhazi K., Merzouki M., ElAllaoui N., Ouazzani K., **ElKarrach K.**, 24-26 Novembre 2015. Etude spatio-temporelle de la charge polluante des effluents des tanneries. 5ème Edition du Congrès International : Eaux Déchets et Environnement (EDE5), à la Faculté des Sciences et Techniques, Université Hassan 1er du Settat.

Résumé

Au Maroc, le grand bassin hydraulique 'Sebou' reçoit une forte pollution à partir des industries de la ville de Fès, notamment les tanneries. Les effluents de ces industries sont parmi les effluents les plus complexes et les plus toxiques. En conséquence, la décontamination de ces effluents est indispensable avant leur rejet dans la nature. A cet égard, le principal objectif de ce travail est le traitement de ces effluents par des techniques efficaces, économiques, innovantes et écologiques. Pour ce faire, une caractérisation physico-chimique, métallique et microbiologique, d'un effluent composite d'une tannerie moderne, a été effectuée en premier lieu. Cette caractérisation a révélé que cet effluent est très chargé en matière organique, minérale et métallique, d'où cette charge est loin de répondre aux normes Marocaines de rejet. Cette charge a empêché la croissance microbienne dans cet effluent. Les procédés utilisés pour le traitement de cet effluent ont été le réacteur séquentiel discontinu (SBR), la bio-augmentation, l'adsorption, le couplage de la précipitation chimique et le SBR, et finalement, la combinaison du SBR et la filtration. Le traitement par le SBR a été réalisé en appliquant trois charges volumiques, à savoir une faible charge (0,3 kg de DCO/Jour/m^3), une moyenne charge (0,7 kg de DCO/Jour/m^3) et une forte charge (1,5 kg de DCO/Jour/m^3). Ce traitement par le SBR a démontré que l'utilisation d'une faible charge a donné un effluent répondant aux normes Marocaines de rejet, tandis que les autres charges volumiques n'ont pas pu satisfaire ces normes malgré les taux d'abattement élevés obtenus. Quant à la technique de bio-augmentation, *Bacillus sp., Enterobacter aerogenes* et *Bacillus pumilus*, ont été isolés à partir de l'effluent de tannerie. Ces trois isolats ont montré un fort pouvoir d'élimination de la DCO, du chrome total et hexavalent. Les taux d'élimination ont atteint plus de 70%, 80% et 94% respectivement pour la DCO, le Cr(T) et le Cr(VI) en utilisant les trois isolats et leur consortium avec une concentration bactérienne de 6%. La caractérisation des cendres volantes a révélé que ce matériau peut remplacer le charbon actif commercial grâce à sa structure silico-alumineuse et poreuse, sa longue durée de vie, ainsi que sa grande surface spécifique. L'adsorption par ce matériau a donné des résultats excellents en les utilisant en lit fixe, où l'effluent traité a répondu parfaitement aux normes de rejet. Néanmoins, l'adsorption en lit fluidisé a aussi donné des taux d'abattement important pour la DCO, le Cr(VI) et les ions sulfure, qui ont dépassé 90%. Ainsi, elle nous a permis de déterminer les mécanismes d'adsorption. Bien que le traitement par la précipitation couplée au SBR ait donné un effluent qui répond aux normes, le SBR suivi de la filtration sur les cendres volantes a un effet très significatif sur les taux d'abattement de tous les paramètres, dont ils ont atteint 100% pour les principaux paramètres. Alors, ce traitement combiné est désormais comme étant le meilleur traitement de cet effluent composite de tannerie. D'autre part, une dénitrification en aérobie a été révélée au sein du SBR, d'où *Bacillus Pumilus, Streptomyces Lusitanus* et *Arthrobacter sp*. ont été isolées. Ces souches ont montré une forte capacité de dénitrification en aérobie, dont le taux d'élimination des nitrates a dépassé 90% pour toutes les souches isolées et leur consortium aussi. En conclusion, ce travail est désormais original grâces à ces excellents résultats obtenus, qui nous a permis de suggérer une station d'épuration pour le traitement de ces effluents à grande échelle.

Mots clés : Tannerie ; chrome VI ; SBR ; bio-augmentation ; adsorption ; cendres volantes ; dénitrification en aérobie

Abstract

In Morocco, the large hydraulic basin 'Sebou' receives more than 40% of pollution from industries of Fez city, including tanneries. Tannery effluents have known as the most complex and toxic effluents, because of their high chromium and sulfide amount. These contaminants have harmful effects on human health and the environment as well. Therefore, the treatment of these effluents has been essential before their reject into the environment. For that, the main objective of this work is the treatment of these effluents using efficient, economic, innovative and ecological processes. For this purpose, a physic-chemical, metallic and microbiological characterization of a composite effluent, collected from a modern tannery, was firstly carried out. This characterization revealed that this effluent is heavily loaded in organic, mineral, and metallic matter, in which it could not satisfy Moroccan standards of discharge. This toxic load has prevented microbial growth within this effluent. Several processes were performed for the treatment of this effluent, such as: Sequencing batch reactor (SBR), bio-augmentation, adsorption using solid waste (Fly ash) as adsorption material, coupling of precipitation by ferric chloride and SBR, and finally, combination of SBR and fly ash filtration. The SBR treatment was carried out using three volumetric organic loads: a low load (0,3 Kg of DCO/Day/m^3), an average load (0,7 Kg of DCO/Day/m^3), and a high load (1,5 Kg of DCO/Day/m^3). This treatment showed that the low volumetric load is the best and the treated effluent conformed to Moroccan discharge standards, whereas other loads could not satisfy these standards despite of high removals obtained. As for the bio-augmentation technique, *Bacillus sp.*, *Enterobacter aerogenes*, and *Bacillus pumilus* were isolated from the tannery effluent. These three isolates showed high removals of COD, total and hexavalent chromium. These abatement rates reached over 70%, 80% and 94% respectively for COD, Cr(T), and Cr(VI), by using the three isolates, their consortium, and a bacterial concentration of 6%. Otherwise, the characterization of fly ash revealed that this material can replace commercial activated carbon due to its silico-alumina and porous structure, its long lifetime, and its large specific surface area ($S_{BET)}$. Adsorption by this material gave excellent results by using them as a fixed bed, where the treated effluent could perfectly satisfy Moroccan discharge standards. Nevertheless, fluid bed adsorption gave also significant abatement rates for COD, Cr(VI), and sulfide ions, which exceeded 90%. Additionally, it allowed us to determine the adsorption mechanisms as well. Although the precipitation treatment coupled with SBR gave a treated effluent which conforms to discharge standards, the combination of SBR and filtration by fly ash had a very significant effect on removals of all parameters, which reached 100% for main parameters. So, this combined treatment is considered as the best process for this composite tannery effluent treatment. On the other hand, aerobic denitrification was revealed within the SBR process, from where three responsible strains were isolated. These strains were *Bacillus Pumilus, Streptomyces Lusitanus,* and *Arthrobacter sp.*. They showed a high aerobic denitrification potential, in which the nitrate removal exceeded 90% for all isolated strains and their consortium.

Keywords: Tannery effluent; toxicity; chromium VI; sulfide; SBR; bio-augmentation; adsorption; fly ash; coupling; precipitation; aerobic denitrification.

Remerciements

En premier lieu, je voudrais remercier Dieu tout-puissant de m'avoir donné la force et la possibilité d'entreprendre cette étude de recherche et de la compléter de manière satisfaisante. Sans ses bénédictions, cette réalisation n'aurait pas été possible.

En effet, le travail de recherche n'était jamais un travail solitaire, mais c'est une collaboration de plusieurs personnes que je les souhaite remercier vivement.

D'abord, je commence par mon directeur de thèse **Pr. MERZOUKI Mohammed**, Directeur du Laboratoire de Biotechnologie, Environnement, Agroalimentaire et Santé de Faculté des Sciences Dhar ElMhraz qui m'a accepté d'être membre de son équipe et qui m'a fait bénéficier de son expérience et ses conseils tout au long de la réalisation de ce travail. Je tiens à le remercier chaleureusement, non seulement pour son implication dans ce travail de recherche, la pertinence de ses remarques et la qualité de son encadrement, mais aussi pour sa rigueur scientifique, sa disponibilité, son soutien moral et ses qualités humaines qui ont instauré une ambiance particulière au travail. Qu'il trouve ici l'expression de ma reconnaissance et de mes sincères remerciements, en espérant qu'il trouvera les résultats de la confiance et du dévouement qu'il m'a accordé.

Puis, mes remerciements s'adressent au Monsieur le **Pr. TALEB Mustapha**, Professeur à la Faculté des Sciences Dhar El Mhraz de Fès, qui m'a fait l'honneur de présider mon jury de thèse.

Mes sincères remerciements s'adressent également au **Pr. ASEHRAOU Abdeslam**, Professeur à la Faculté des sciences Oujda, au **Pr. LHASSANI Abdelhadi**, Professeur à la Faculté des Sciences et Techniques – Fès, et au **Pr. CHAHLAOUI Abdelkader**, Professeur à la Faculté des Sciences – Meknès, d'avoir accepté de juger ce travail en étant rapporteurs. Je leur adresse mes remerciements les plus respectueux.

Je tiens aussi à remercier vivement Madame le **Pr. EL GHACHTOULI Naima**, Professeur à la Faculté des Sciences et Techniques – Fès, et Monsieur le **Pr. BOUIA Abdelhak**, Professeur à la Faculté des Sciences Dhar El Mhraz de Fès, qui ont accepté d'examiner mon travail.

J'adresse également mes profonds et mes sincères remerciements à Madame le **Pr. Roberta BERTANI**, Professeur et directrice du laboratoire d'Ingénierie Industrielle à l'université de Padoue en Italie, et son équipe, particulièrement le **Pr. Paolo SGARBOSSA**, pour l'accueil

qu’ils m’ont réservé dans leur laboratoire, leur disponibilité permanente, leur implication, leurs conseils, leur soutien et leurs qualités humaines.

Mes plus vifs remerciements au **Pr. ATIA Fatima Zohra**, qui m’a aidé, encouragé, soutenu et qui a contribué à rendre l’ambiance de travail très agréable. Ainsi, je tiens à la remercier pour sa disponibilité et pour la pertinence et la qualité des conseils qu’elle m’a prodigué.

J’adresse mes remerciements à toute l’équipe du LBEAS à qui j’ai pu profiter d’un climat de travail agréable aussi bien sur le plan humain que sur le plan scientifique. Je cite particulièrement **Dr. LAIDI Omar**, **Mlle. BIYADA Saloua** et **Dr. OMOR Anass**. Merci beaucoup pour votre amitié et pour tout ce que vous avez fait pour moi.

Je ne pourrais pas passer sous silence l'aide précieuse que j'ai reçu de Mes parents, tout particulièrement de **ma Mère** qui m’a soutenu durant toutes mes années d’études et qui était près de moi pour m’écouter et me donner de l’énergie pour surmonter les moments difficiles.

Enfin, un grand merci à toutes les personnes qui ont joué un rôle de près ou de loin dans la réussite de cette thèse.

Dédicace

À

Mon père et Ma Mère

Autant d'expressions et des phrases ne sauraient exprimer ma gratitude, mon amour et ma reconnaissance. Vous avez su m'inculquer le sens de la responsabilité, l'indépendance, l'optimisme et la confiance en soi face aux difficultés de la vie. Votre soutien, affection, générosité, compréhension, tolérance et encouragement sont pour moi la source indispensable de motivation et de progression. Je ferai toujours mon mieux pour être votre fierté. Que Dieu le tout puissant vous préserve, vous'accorde santé, bonheur et vous protège de tout mal.

Mes chères sœurs et chers frères

Vous occupez une place particulière dans mon cœur. Merci pour tout ce que vous avez fait pour moi. Vous êtes un grand soutien et une source de joie pour moi. Ce travail est en témoignage de mon profond respect et mon grand amour

Mes chères amies et chers amis

Merci pour votre présence et votre amitié qui est très chère pour moi. Vous étiez une source de motivation et de bonne humeur. A vous : Omar, Saloua, Anass, Ilyass, Aziz,…

Liste des figures

Partie I : Synthèse bibliographique

Figure 1 : Etat de la qualité des eaux souterraines et de surface au Maroc (Source : DRPE 2003)
Figure 2 : Viabilité des prélèvements retraits d'eau, par source, en pourcentage des prélèvements dans différents pays des Moyen-Orient et de l'Afrique du Nord (Source : FAO, Global Water Intelligence, 2016)
Figure 3 : Principaux importateurs et exportateurs du cuir à l'échelle mondiale (Source : Conseil national du cuir, 2015)
Figure 4 : Répartition des tanneries à l'échelle nationale (Source : FEDIC, 2015)
Figure 5 : Principales opérations du procédé de tannage (Source : FEDIC, 2015)
Figure 6 : Aperçu des entrées/sorties du processus classique (tannage au chrome) sur des peaux salées de bovins, par tonne de peau brute traitée (Référence : Commission européenne, 2013)
Figure 7: Rejet direct des effluents de tanneries de Ain Nokbi dans Oued Tghat au niveau de la ville de Fès, Maroc
Figure8: Ulcères provoqués par le contact au chrome VI
Figure 9: Principaux types d'isotherme d'adsorption selon Giles et *al.* (1960)

Partie II : Approche méthodologique

Figure 10 : Situation géographique de la tannerie Hanae
Figure 11 : Procédé de tannage des peaux des bovins adopté par la tannerie Hanae
Figure 12 : Rejets liquides de différentes opérations de tannage
Figure 13: Quatre rejets liquides de la tannerie Hanae et leur effluent composite final
Figure 14: Principe du traitement par le SBR
Figure 15 : Schéma illustratif du fonctionnement du SBR
Figure 16 : Image réelle du SBR à l'échelle du laboratoire
Figure 17: Procédé de bio-augmentation à l'échelle laboratoire
Figure 18 : Cendres volantes issues des centrales thermiques de Jorf Lasfar
Figure 19: Procédé d'adsorption en lit fluidisé
Figure 20: Schéma illustratif du protocole de détermination de la hauteur initiale du support de filtration
Figure 21: Procédé d'adsorption en lit fixe (Filtration sur les cendres volantes)
Figure 22: Procédé combiné entre la précipitation par le chlorure ferrique et le réacteur séquentiel discontinu (SBR), **a**) Cuve du traitement chimique ;**b**) Cuve de la neutralisation ;**c**) SBR
Figure 23: Couplage du réacteur séquentiel discontinu (SBR) et la filtration sur les cendres volantes pour le traitement des effluents de tannerie. **a**) SBR ; **b**) Colonne de la filtration
Figure 24: Protocole expérimental de la dénitrification par les souches isolées

Partie III: Résultats et discussion

Figure 25: Suivi spatio-temporel des paramètres physico-chimiques de la tannerie Hanae. a) Conductivité électrique ; b) DCO ; c) DBO_5 ; d) MES ; e) pH ; f) Ions sulfures ; g) NTK ; h) Chrome total et hexavalent
Figure 26: Evolution des MES dans le SBR en fonction de la charge organique volumique et le nombre de cycles par jour
Figure 27: Image prise lors de la détermination de l'Indice des boues
Figure 28: Image illustrative d'aspect microscopique des boues activées
Figure 29: Evolution de l'oxygène dissous dans le réacteur en fonction de la charge organique volumique et durant un cycle de traitement
Figure 30: Taux d'abattements moyens des paramètres physico-chimiques obtenus par le procédé SBR en fonction de la charge organique volumique appliquée

Figure 31: Taux de décoloration de l'effluent composite de tannerie en fonction de la charge organique volumique appliquée
Figure 32: Taux d'abattements moyens des métaux lourds obtenus par le procédé SBR en fonction de la charge organique volumique appliquée
Figure 33: Taux d'abattements moyens des germes microbiens par le procédé SBR en fonction de la charge organique volumique appliquée
Figure 34: Evolution de la croissance des trois souches isolées (K1, K2, K3) et du consortium (C) en fonction du temps et des concentrations étudiées (2%, 4% et 6%). (**a**) Effet du consortium et ses concentrations; (**b**) Effet de la concentration bactérienne 2%; (**c**) Effet de la concentration bactérienne 4%; (**d**) Effet de la concentration bactérienne 6%.
Figure 35: Evolution de la concentration de la DCO en fonction du temps, des souches et leur consortium. (**a**) Effet du consortium et ses concentrations; (**b**) Effet de la concentration bactérienne 2%; (**c**) Effet de la concentration bactérienne 4%; (**d**) Effet de la concentration bactérienne 6%.
Figure 36: Evolution du chrome total Cr(T) en fonction de temps et des concentrations des souches et du consortium. (**a**) Effet du consortium et ses concentrations; (**b**) Effet de la concentration bactérienne 2%; (**c**) Effet de la concentration bactérienne 4%; (**d**) Effet de la concentration bactérienne 6%.
Figure 37: Evolution du chrome IV en fonction du temps et de concentrations de souches et de consortium. (**a**) Effet du consortium et ses concentrations; (**b**) Effet de la concentration bactérienne 2%; (**c**) Effet de la concentration bactérienne 4%; (**d**) Effet de la concentration bactérienne 6%.
Figure 38: Concentrations d'ADN extrait à partir des trois souches isolées
Figure 39: Migration de l'ADN amplifié sur le gel d'agarose. (Photo visualisée par le système de photo documentation « **G Box** »)
Figure 40: Courbe du point de charge nulle
Figure 41: Schéma illustratif de la porosité d'un support de filtration
Figure 42: Aspect microscopique des cendres volantes par le MEB
Figure 43: Spectre minéralogique des cendres volantes utilisées
Figure 44 : Optimisation du temps de contact : **a)** DCO ; **b)** Cr(VI) ; **c)** S^{-2} ; Conditions opératoires : Masse d'adsorbant = 0,5 g ; Température = 30 °C ; pH = 8 ; Volume= 0,2 L ; Vitesse d'agitation = 100 tr/min
Figure 45: Optimisation de la masse d'adsorbant: **a)** DCO ; **b)** Cr(VI) ; **c)** S^{-2} ; Conditions opératoires : Temps de contact = 30 min ; Température = 30°C ; pH=8 ; Volume = 0,2 L ; Vitesse d'agitation = 100 tr/min
Figure 46: Optimisation du pH: **a)** DCO ; **b)** Cr(VI) ; **c)** S^{-2} ; Conditions opératoires : Temps de contact = 30 min ; Température = 30°C ; Masse d'adsorbant = 0,75 ; Volume = 0,2 L ; Vitesse d'agitation = 100 tr/min
Figure 47: Optimisation de la vitesse d'agitation: **a)** DCO ; **b)** Cr(VI) ; **c)** S^{-2} ; Conditions opératoires : Temps de contact = 30 min ; Température = 30°C ; Masse d'adsorbant = 0,75 ; Volume = 0,2 L ; pH = 8
Figure 48: Optimisation de la température: **a)** DCO ; **b)** Cr(VI) ; **c)** S^{-2} ; Conditions opératoires : Temps de contact = 30 min ; Vitesse d'agitation= 100 tr/min ; Masse d'adsorbant = 0,75 ; Volume = 0,2 L ; pH = 8
Figure 49: Modèle Lagergen pseudo-premier ordre: **a)** DCO ; **b)** Cr(VI) ; **c)** S^{-2}
Figure 50: Modèle Lagergen pseudo-deuxième ordre: **a)** DCO ; **b)** Cr(VI) ; **c)** S^{-2}
Figure 51: Modèle Elovich: **a)** DCO ; **b)** Cr(VI) ; **c)** S^{-2}
Figure 52: Type d'adsorption selon la classification de Giles : **a)** DCO ; **b)** Cr(VI) ; **c)** S^{-2}
Figure 53: Isotherme de Langmuir : **a)** DCO ; **b)** Cr(VI) ; **c)** S^{-2}
Figure 54: Isotherme de Freundlich : **a)** DCO ; **b)** Cr(VI) ; **c)** S^{-2}

Figure 55: Isotherme de Temkin : **a)** DCO ; **b)** Cr(VI) ; **c)** S^{-2}
Figure 56: Isotherme de de Van't Hoff : **a)** DCO ; **b)** Cr(VI) ; **c)** S^{-2}
Figure 57: Diagramme des effets des paramètres d'adsorption sur l'effluent composite de tannerie : **a)** DCO ; **b)** Cr(VI) ; **c)** S^{-2}
Figure 58: Diagramme de Pareto des paramètres d'adsorption : **a)** DCO ; **b)** Cr(VI) ; **c)** S^{-2}
Figure 59: Variation des réponses d'adsorption en fonction du pH, du temps de contact et de la masse d'adsorbant : **a)** DCO ; **b)** S^{-2}; **c)** Cr(VI)
Figure 60: Temps de séjour en fonction de la hauteur de lit fixe des cendres volantes
Figure 61: Aspect microscopique des cendres volantes par le MEB (**a**) avant la filtration (**b**) après un mois de filtration
Figure 62: Taux de décoloration de l'effluent composite de tannerie après la filtration sur les cendres volantes
Figure 63: Evolution de la DCO en fonction du temps pour chaque cycle de perçage des cendres volantes
Figure 64: Evolution du débit de la colonne en fonction du temps lors du premier cycle de filtration
Figure 65: Taux d'abattement moyens des paramètres physico-chimiques durant le traitement de l'effluent composite de tannerie par le couplage de la précipitation et le SBR
Figure 66: Taux de décoloration de l'effluent composite de tannerie après le traitement couplé de la précipitation et le SBR
Figure 67: Taux d'abattement moyens des métaux lourds par la combinaison de la précipitation chimique et le SBR pendant un mois
Figure 68: Taux d'abattement de la couleur de l'effluent composite de tannerie après son traitement par le couplage du SBR et la filtration
Figure 69: Plan prévisionnel de la station d'épuration des effluents de tannerie de la ville de Fès : **a)** Procédé du traitement des effluents sulfurés ; **b)** Procédé du traitement des effluents chromés ; **c)** Procédé du traitement de l'effluent composite
Figure 70: Evolution de la croissance des trois souches S1, S2, S3 et du consortium (C) en fonction du temps et leurs concentrations étudiées 2% (**a**), 4% (**b**) et 6% (**c**).
Figure 71: Evolution de la concentration de nitrates en fonction du temps, du consortium (a) et de leur concentration de bactérienne 2% (**b**), 4% (**c**) et 6% (**d**)
Figure 72: Evolution de la DCO en fonction du temps, du consortium et ses concentrations (**a**) et des souches isolées en utilisant différentes concentrations 2% (**b**), 4% (**c**) et 6% (**d**)
Figure 73: Taux d'abattement de la DCO en fonction des concentrations des isolats et du consortium
Figure 74: Concentrations d'ADN extrait des souches isolées
Figure 75: Migration de l'ADN amplifié des souches dénitrifiantes sur le gel d'agarose. (Photo visualisée par le système de photo documentation « **G Box** »
Figure 76: Diagramme de pourbaix du soufre (Annexe 4)
Figure 77: Diagramme de pourbaix du chrome (Annexe 4)

Liste des tableaux

Partie I: Synthèse bibliographique

Tableau 1 : Effets nocifs de sulfure d'hydrogène (H_2S) sur la santé humaine en fonction de la concentration d'exposition (Crook et *al.*, 2017)

Tableau 2 : Produits utilisés lors du traitement du cuir et leurs risques pour la santé (Khatoon, 2012)

Tableau 3 : Impacts négatifs des substances chimiques utilisées lors du tannage sur l'environnement (REMA, 2012)

Tableau 4: Caractérisation physico-chimique des effluents de tanneries selon la littérature

Tableau 5: Valeurs limites de rejet de certains paramètres selon le décret n°2942-13

Tableau 6: Valeurs limites de rejet de certains paramètres selon le décret n°6199-18

Tableau 7 : Avantages et inconvénients des agents d'oxydation (Duranceau et *al.*, 2010)

Tableau 8: Taux d'abattement moyens obtenus par le réacteur séquentiel discontinu et le procédé classique des boues activées (CPHEEO manual, 2010 ; Dohare et Kawale, 2014)

Partie II : Approche méthodologique

Tableau 9 : Produits chimiques utilisés et la quantité d'eau consommée pendant le processus de tannage pour la tannerie étudiée

Tableau 10 : Germes recherchés et les milieux de culture utilisés pour la caractérisation microbiologique des effluents de tannerie

Tableau 11 : Caractéristiques des paramètres de fonctionnement du SBR

Tableau 12 : Produits utilisés pour la PCR par tube

Tableau 13 : Paramètres du plan de criblage de l'adsorption

Tableau 14: Paramètres du plan de RSM

Tableau 15 : Caractéristiques de la colonne utilisée durant le procédé de filtration

Partie III : Résultats et discussion

Tableau 16 : Caractérisation physico-chimique de l'effluent composite de tannerie

Tableau 17: Comparaison des résultats obtenus par rapport à la littérature

Tableau 18 : Caractérisation métallique de l'effluent de tannerie

Tableau 19 : Résultats du test de corrélation de Pearson entre les paramètres physico-chimiques

Tableau 20 : Résultats du test de corrélation de Pearson entre les paramètres physico-chimiques et microbiologiques

Tableau 21 : Valeurs moyennes de l'Indice des boues et de la vitesse de décantation durant 30 jours de traitement et en fonction de la charge organique volumique appliquée

Tableau 22 : Valeurs moyennes des analyses physico-chimiques durant 30 jours du traitement de l'effluent composite de tannerie en fonction de la charge organique volumique appliquée

Tableau 23 : Valeurs moyennes des analyses métalliques durant 30 jours du traitement de l'effluent composite de tannerie en fonction de la charge organique volumique appliquée

Tableau 24 : Indice d'iode de quelques matériaux

Tableau 25 : Résultats de S_{BET} des cendres volantes

Tableau 26 : Caractéristiques des principaux adsorbants industriels (Sun et Meunier, 2007)

Tableau 27 : Composition chimique des cendres volantes

Tableau 28: Résultats des paramètres des modèles de cinétique d'adsorption de la DCO, du Cr(VI) et des S^{2-}

Tableau 29 : Résultats des paramètres de trois modèles d'isothermes de la DCO, du Cr(VI) et des S^{2-}

Tableau 30 : Paramètres thermodynamiques d'adsorption pour la DCO, le chrome VI et les sulfures

Tableau 31 : Plan d'expériences de Plackett-Burman d'adsorption d'effluent composite de Tannerie

Tableau 32 : Conception expérimentale de l'effluent composite de tannerie en fonction des paramètres du processus d'adsorption et les réponses enregistrées

Tableau 33: Analyse de la variance (ANOVA) des modèles d'élimination de la DCO, du Cr (VI) et des S^{2-} par adsorption de l'effluent composite de tannerie
Tableau 34 : Résultats des paramètres physico-chimiques avant et après la filtration de l'effluent composite de tannerie sur les cendres volantes
Tableau 35: Résultats des métaux lourds avant et après la filtration par les cendres volantes durant le premier mois du traitement
Tableau 36: Résultats moyens des paramètres physico-chimiques après le couplage de la précipitation et le SBR pour le traitement de l'effluent composite de tannerie durant 30 jours
Tableau 37 : Résultats moyens des métaux lourds par la combinaison de la précipitation chimique et le SBR pendant un mois de traitement
Tableau 38 : Résultats des paramètres physico-chimiques après le traitement de l'effluent composite de tannerie par le couplage du SBR et la filtration durant le premier mois
Tableau 39 : Résultats des métaux lourds après le traitement de l'effluent composite de tannerie par le couplage du SBR et la filtration durant le premier mois
Tableau 40: Bilan massique de nitrate pour les trois souches isolées et leur consortium en utilisant des différentes concentrations bactériennes durant les 48h d'incubation en aérobie.

Liste d'abréviations

ABHF	: **A**gence du **B**asin **H**ydraulique de **F**ès
ADN (DNA)	: **A**cide **d**ésoxyribo**n**ucléique (**d**eoxyribo**n**ucleic **a**cid)
ANOVA	: **An**alysis **O**f **Va**riance (Analyse de la variance)
ARN	: **A**cide **r**ibo**n**ucléique (ARN 16S est l'ARN ribosomique)
BLASTn	: **B**asic **L**ocal **A**lignment **S**earch **T**ool of **N**ucleotide
CCD	: **C**onception **C**omposée **C**entrale (Modèle de conception)
CE	: **C**onductivité **E**lectrique
C.fécaux	: **C**oliformes fécaux
CNC	: **C**onseil **N**ational du **C**uir
COV	: **C**omposés **O**rganiques **V**olatils
CPHEEO	: **C**entral **P**ublic **H**ealth and **E**nvironmental **E**ngineering **O**rganization
Cr(III)	: **C**hrome trivalent
Cr(VI)	: **C**hrome hexavalent
C.totaux	: Coliformes totaux
CV	: **C**endres **V**olantes
DBO_5	: **D**emande **B**iochimique en **O**xygène
DCO	: **D**emande **C**himique en **O**xygène
DL	: Milieu **D**ésoxycholate **L**actose
DRX	: **D**iffraction aux **R**ayons **X**
EMB	: Milieu **E**osine **B**leu de **M**éthylène
ETRC	: **E**nvironmental **T**echnology **R**esearch **C**enter
FAO	: **F**ood and **A**griculture **O**rganization
FASTA	: **F**AST-**A**ll est un format facile pour présenter les séquences d'ADN
FEDIC	: **F**édération **D**es **I**ndustries du **C**uir
FMAT	: **F**lore **M**ésophile **A**érobie **T**otale
IB	: **I**ndice des **b**oues
ICP	: **I**nductively **C**oupled **P**lasma
ID	: **I**ndice **d**'iode
IPPC	: **I**ntergovernmental **p**anel on **c**limate **c**hange

Kb	: **k**ilo-base
LB	: **L**uria-**B**ertani
MEB	: **M**icroscope **E**lectronique à **b**alayage
MEMEE	: **M**inistère de l'**E**nergie, des **M**ines et de l'**E**nvironnement, département d'**E**nvironnement.
MES	: **M**atières **E**n **S**uspension
N	: **A**zotes
NTK	: **A**zote **T**otal **K**jeldahl
OMS	: **O**rganisation **M**ondiale de **S**anté
PCR	: **P**olymerase **C**hain **R**eaction
pH_{PZC}	: **p**H **p**oint **z**ero **c**harge
POA	: **P**rocédés d'**O**xydation **A**vancée
QSP	: **Q**uantité **S**uffisante **P**our
REMA	: **R**wanda **E**nvironnent **M**anagement **A**uthority
Rpm	: **T**our **P**ar **M**inute
RSM	: **M**éthodologie de la **S**urface de **R**éponse
SBR	: **S**equencing **B**atch **R**eactor
S_{BET}	: **S**urface **S**pécifique selon la méthode de **B**runauer, **E**mmet et **T**eller
S. fécaux	: **S**treptocoques fécaux
SPSS	: **S**tatistical **P**ackage for the **S**ocial **S**ciences
STEP	: **St**ation **d'é**puration
UFC	: **U**nité **F**ormant **C**olonie
UV	: **U**ltraviolet-**V**isible
VLR	: **V**aleurs **L**imites de **R**ejet
YPG	: **Y**east extract **P**eptone **G**lucose

Table des matières

AVANT PROPOS
Résumé
Abstract
Remerciements
Dédicace
Liste des figures
Liste des tableaux
Liste d'abréviations
Introduction générale 1
Partie 1: Synthèse bibliographique 4
I- Problématique de l'eau 5
I-1 Généralité 5
I- 2 Conflits de l'eau à l'échelle nationale et régionale 6
I-2-1 Conflits des eaux à l'échelle nationale 6
I-2-2 Conflits des eaux à l'échelle régionale 7
II- Etat de l'art des tanneries 7
II-1 Généralité sur les tanneries 7
II-2 Procédé du tannage 9
II-3 Pollution générée par les tanneries 11
II-3-1 Rejets solides 12
II-3-2 Emissions atmosphériques 12
II-3-3 Rejets liquides 13
III- Toxicité des effluents de tanneries 14
III-1 Impacts nocifs du chrome 14
III-1-1 Impacts sur la santé humaine 14
III-1-2 Impacts sur l'environnement 16
III-2 Impacts nocifs du sulfure d'hydrogène 16
III-2-1 Impacts sur la santé humaine 16
III-2-2 Impacts sur l'environnement 17
III-3 Impacts nocifs des autres produits chimiques utilisés lors du procédé de tannage 17
IV- Problématique de la filière 19
V- Traitement des effluents de tanneries 21
V-1 Traitements physico-chimiques 21
V-1-1 Filtration membranaire 21
V-1-1-1 Osmose inverse 21
V-1-1-2 Filtration sur membrane 21
V-1-2 Coagulation-floculation 23
V-1-3 Electrocoagulation 23
V-1-4 Oxydation 24
V-1-5 Précipitation ou l'insolubilisation chimique 25
V-1-6 Adsorption 26
V-2 Traitements biologiques 29
V-2-1 Traitements aérobies 30
V-2-1-1 Traitement par le procédé des boues activées 30

V-2-1-2 Réacteur séquentiel discontinu 30
V-2-1-3 Bioréacteur à membrane 32
V-2-1-4 Bio-augmentation 33
V-2-2 Traitements anaérobies 34
V-3 Traitements couplés 35
VI- Conclusion 36
Partie II: Approche méthodologique 38
Chapitre I :Caractérisation physico-chimique et microbiologique des effluents de tannerie 39
I- Introduction 40
II- Généralité sur la tannerie moderne étudiée 40
II-1 Situation géographique de la tannerie et son procédé du tannage 40
II-2 Rejet liquide 42
II-2-1 Echantillonnage et méthode de prélèvement 42
III- Caractérisation physico-chimique et microbiologique des effluents de tannerie 44
III-1 Caractérisation physico-chimique 44
III-1-1 pH 44
III-1-2 Température 44
III-1-3 Conductivité électrique 44
III-1-4 Matières en suspension 44
III-1-5 Demande chimique en oxygène 45
III-1-6 Demande biologique en oxygène 45
III-1-7 Ammonium 45
III-1-8 Nitrates 46
III-1-9 Ortho-phosphates 46
III-1-10 Sulfates 46
III-1-11 Sulfures 46
III-1-12 Azote total kjeldahl 46
III-1-13 Métaux lourds 47
III-2 Caractérisation microbiologique 47
IV- Analyse statistique 48
V- Conclusion 48
Chapitre II :Traitements biologiques des effluents de tannerie 49
I- Introduction 50
II- Réacteur séquentiel discontinu (SBR) 50
II-1 Principe du traitement 50
II-2 Description du SBR à l'échelle laboratoire 51
II-3 Optimisation du traitement par SBR 52
II-4 Méthodes d'analyse 53
II-4-1 Suivi du SBR 53
II-4-2 Suivi de la performance du traitement par le SBR 54
II-4-3 Analyse de variance (ANOVA) 54
III- Bio-augmentation 55
III-1 Principe du procédé 55
III-2 Isolement et purification des souches 56

III-3 Identification morphologique, microscopique et phénotypique 56
III-3-1 Identification morphologique 56
III-3-2 Identification microscopique et phénotypique 56
III-4 Identification moléculaire des souches isolées 56
III-4-1 Extraction de l'ADN 57
III-4-2 Réaction de la PCR 57
III-4-3 Immigration sur gel d'agarose 57
III-4-4 Séquençage 57
III-5 Test de bio-augmentation 57
III-6 Méthodes d'analyse 58
III-6-1 Analyses physico-chimiques 58
III-6-2 Analyse statistique 58
IV- Conclusion 58
Chapitre III :Traitements physiques des effluents de tannerie 59
I- Introduction 60
II-Caractérisation des cendres volantes 60
II-1 Echantillonnage et aspect morphologique des cendres volantes 60
II-2 Microscope électronique à balayage 61
II-3 Surface Spécifique 61
II-4 Point de charge zéro 61
II-5 Diffraction des rayons X 62
II-6 Composition chimique des cendres volantes 62
II-7 Indice d'iode 62
III- Adsorption en lit fluidisé 63
III-1 Description du protocole expérimental 63
III-1-1 Méthodes d'analyse 64
III- 2 Cinétique et isotherme d'adsorption 64
III-2-1 Cinétique d'adsorption 64
III-2-2 Isotherme d'adsorption 65
III-2-3 Adsorption thermodynamique 66
III-3 Modélisation du procédé 66
III-3-1 Plan de Criblage Plackett-Burman 66
III-3-2 Surface de réponse RSM 67
IV- Adsorption en lit fixe 68
IV-1 Détermination de la hauteur du lit 68
IV-2 Description du protocole expérimental 70
IV-3 Méthodes d'analyse 71
IV-3-1 Analyses physico-chimiques 71
IV-3-2 Courbe de perçage 71
IV-3-3 Analyse statistique 71
V-Conclusion 71
Chapitre IV :Traitements combinés des effluents de tannerie 72
I- Introduction 73
II-Traitement des effluents de tannerie par le couplage de la précipitation chimique et le réacteur séquentiel discontinu 73

II-1 Description du procédé 73
II-1-1 Précipitation par le chlorure ferrique 74
II-1-2 Réacteur séquentiel discontinu 74
III- Couplage du réacteur séquentiel discontinu à la colonne de filtration pour le traitement des effluents de tannerie 74
III-1 Description du procédé 74
III-1-1 Réacteur séquentiel discontinu 75
III-1-2 Filtration sur les cendres volantes 75
IV- Méthodes d'analyse 75
IV-1 Analyses physico-chimiques 75
IV-2 Analyse statistique 76
V- Conclusion 76
Chapitre V :Dénitrification en aérobie 77
I- Introduction 78
II- Isolement et purification des souches dénitrifiantes 78
III- Test de dénitrification 79
IV- Méthodes d'analyse 79
IV-1 Analyses physico-chimiques 79
IV-2 Analyse statistique 80
V- Identification des souches isolées 80
V-1 Identification macroscopique, microscopique et phénotypique des souches isolées .. 80
V-2 Identification moléculaire des souches 80
VI- Conclusion 80
Partie III:Résultats et discussion 81
Chapitre I :Caractérisation physico-chimique et microbiologique des effluents de tannerie 82
I- Introduction 83
II- Caractérisation physico-chimique, métallique et microbiologique de l'effluent composite de tannerie 83
II-1 Caractérisation physico-chimique 83
II-2 Caractérisation métallique 86
II-3 Caractérisation microbiologique 87
II-4 Corrélation des paramètres physico-chimiques et microbiologiques 88
III- Suivi spatio-temporel des paramètres physico-chimiques de l'effluent composite de tannerie 89
IV- Conclusion 91
Chapitre II :Traitements biologiques des effluents de tannerie 92
I- Introduction 93
II- Réacteur séquentiel discontinu (SBR) 93
II-1 Suivi du fonctionnement du SBR 93
II-1-1 Boues activées 93
II-1-1-1 Matières en suspension 93
II-1-1-2 Indice des boues et la vitesse de décantation 94
II-1-1-3 Observation microscopique des boues 95
II-1-2 Liqueur Mixte 96
II-1-2-1 Température 96
II-1-2-2 pH 96

II-1-2-3 Oxygène dissous 96
II-2 Résultats du traitement de l'effluent composite de tannerie par le SBR 97
II-2-1 Abattement des paramètres physico-chimiques durant le traitement par le SBR 97
II-2-2 Abattement des paramètres métalliques 103
II-2-3 Abattement des paramètres microbiologiques 105
III- Bio-augmentation 105
III-1 Aspect morphologique et microscopique des souches isolées 105
III-2 Test de bio-augmentation 106
III-2-1 Evolution de la croissance en fonction du temps et des concentrations de souches 106
III-2-2 Evolution de la DCO 107
III-2-3 Evolution du chrome 109
III-3 Identification moléculaire des souches isolées 111
III-3-1 Extraction d'ADN 111
III-3-2 Electrophorèse 111
III-3-3 Séquençage d'ADN 112
IV- Conclusion 113
Chapitre III :Traitements physiques des effluents de tannerie 115
I- Introduction 116
II-Caractérisation des cendres volantes 116
II-1 Indice d'iode 116
II-2 pH du point de charge nulle (pHpzc) 116
II-3 Surface spécifique 117
II-4 Aspect microscopique des cendres volantes 119
II-5 Composition chimique des cendres volantes 119
II-6 Diffraction des rayons X 120
III- Adsorption en lit fluidisé 121
III-1 Optimisation des facteurs d'adsorption 121
III-1-1 Optimisation du temps de contact 121
III-1-2 Optimisation de la masse d'adsorbant 122
III-1-3 Optimisation du pH 123
III-1-4 Optimisation de la vitesse d'agitation 125
III-1-5 Optimisation de la température 125
III-2 Cinétiques d'adsorption 126
III-3 Etude d'isotherme d'adsorption 129
III-3-1 Type d'isotherme d'adsorption 129
III-3-2 Isotherme d'adsorption 130
III-3-3 Adsorption thermodynamiques 132
III-4 Modélisation du processus 134
III-4-1 Plan de Criblage Plackett-Burman 134
III-4-1-1 Plan expérimental d'adsorption 134
III-4-1-2 Etude de l'effet des paramètres d'adsorption et diagramme de Pareto 135
III-4-2 Surface de réponse RSM avec conception composée centrale CCD d'adsorption 136

III-4-2-1 Plan d'expérience 136
III-4-2-2 Analyse de régression d'adsorption 137
III-4-2-3 Analyse des réponses du plan d'expériences par l'ANOVA..... 137
III-4-2-4 Plan de surface de réponse d'adsorption 138
IV- Adsorption en lit fixe..... 140
IV-1 Détermination de la hauteur du lit 140
IV-2 Résultats du traitement de l'effluent composite de tannerie par adsorption en lit fixe 140
IV-2-1 Abattement des paramètres physico-chimiques 140
IV-2-2 Abattement des métaux lourds..... 145
IV-3 Perçage et régénération des cendres volantes 146
IV-4 Analyse statistique..... 147
V- Conclusion 148
Chapitre IV :Traitements combinés des effluents de tannerie 151
I- Introduction 152
II- Traitement des effluents de tannerie par le couplage de la précipitation et du réacteur séquentiel discontinu 152
II-1 Abattement des paramètres physico-chimiques..... 152
II-2 Abattement des paramètres métalliques 156
III- Couplage du réacteur séquentiel discontinu et la filtration pour le traitement des effluents de tannerie 158
III-1 Abattement des paramètres physico-chimiques et métalliques..... 158
III-2 Analyse statistique 161
IV- Plan prévisionnel d'une station d'épuration des effluents de tannerie 161
IV-1Procédé du traitement des effluents sulfurés..... 161
IV-2 Procédé du traitement des effluents chromés..... 161
IV- 3 Procédé de traitement de l'effluent composite 162
IV-4 Traitement des boues générées 162
V- Conclusion 164
Chapitre V :Dénitrification en aérobie..... 165
I- Introduction 166
II- Caractérisation morphologique, microscopique et phénotypique des souches isolées 167
III- Test de dénitrification..... 167
III-1 Evolution de la croissance microbienne 167
III-2 Evolution de la teneur en nitrate..... 168
III-3 Evolution de la DCO 171
IV- Identification moléculaire des souches isolées 172
IV-1 Extraction d'ADN..... 172
IV-2 Electrophorèse..... 173
IV-3 Séquençage d'ADN 173
V- Conclusion 175
Conclusion générale 176
Perspectives..... 180
Références bibliographiques 181
Annexes 194

Introduction générale

Depuis toujours, l'eau est une matière indispensable pour la vie sur notre planète. Toutefois, les ressources en eau ainsi que leur qualité, sont progressivement en diminution à cause de l'humanité et ses activités, et par conséquent, plusieurs pays sont menacés par la pénurie d'eau, y compris le Maroc. Alors, la gestion rationnelle de ces ressources en eau est un défi majeur de notre pays. En effet, le traitement et la réutilisation des eaux usées sont désormais comme étant les meilleures solutions pour faire face à cette raréfaction des ressources en eau. La contrainte de cet enjeu est la pollution, et surtout la pollution industrielle, car les industries génèrent des substances inorganiques très toxiques, ce qui baisse la performance du traitement, et par la suite l'impossibilité de leur réutilisation (De Haas et Popov, 2018; Naushad, 2018).

En fait, le bassin de Sebou, qui est considéré comme le grand bassin hydraulique du Maroc, reçoit une énorme pollution (M.E.M.E.E, 2014 ; ABHF, 2015) en raison de sa situation géographique qui est près des grandes villes, spécialement la ville de Fès. Cette ancienne ville, qui est connue étant la ville d'artisanat, est responsable de 40% de la pollution de ce bassin (ABHF, 2015). Cette pollution est due aux industries de cette ville, principalement les tanneries.

Bien que les tanneries ou les industries de production de cuir aient des impacts socio-économiques, elles sont classées comme source de pollution à l'échelle mondiale vu la quantité élevée de la pollution générée par eux. Le degré de cette pollution dépend du type de procédé de tannage appliqué, d'où le tannage au chrome est le plus utilisé par les tanneries modernes à l'échelle internationale (Bajza et *al.*, 2004) et qui génère des rejets liquides très toxiques en raison de leur charge en chrome, sulfures et d'autres produits chimiques (Gomes et *al.*, 2016).

En effet, le chrome est parmi les métaux lourds les plus toxiques, dont le chrome VI est considéré comme un agent cancérogène du groupe A depuis 1998 (Gavrilescu et Hlihor, 2009; Junaid et *al.*, 2016). A travers l'inhalation, l'ingestion ou par le contact cutané direct, le chrome hexavalent peut pénétrer dans le corps humain. Après sa pénétration, le chrome VI est absorbé facilement par le tissu cellulaire de différents organes. De ce fait, le corps humain est exposé aux plusieurs risques à savoir les ulcères, les dermatites, la perforation de la cloison nasale, et la dermatite eczémateuse. Le chrome VI a aussi des effets négatifs sur les voies respiratoires, les reins, le foie, le système cardiovasculaire, ainsi il augmente le risque de cancer du poumon et du nez (Muhammad, 2012; Afify et *al.*, 2013).

D'autre part, les sulfures peuvent aussi causer des troubles cutanés ou des dermatites de contact (Ateeq et *al.*, 2016; Sarwar et *al.*, 2018). De plus, une irritation des muqueuses et une perforation de la cloison nasale ont été également survenues après l'inhalation des sulfures libérés pendant le processus de tannage au chrome(Ferreira et *al.*, 2018; Tripathi et *al.*, 2018). En fait, la sévérité des symptômes varie en fonction de la durée de l'exposition et de l'état de santé de la population exposée. De plus, le chrome et les sulfures n'ont pas seulement des effets néfastes sur la santé humaine, mais ils ont aussi des effets nocifs sur l'environnement et principalement sur la qualité des eaux souterraines et de surface. Prenant toutes ces raisons en considération, le traitement de ces effluents de tannerie avant leur rejet devient impératif et incontournable.

D'après la littérature, différents procédés physico-chimiques, biologiques et combinés ont été étudiés pour le traitement de ces effluents. Parmi ces procédés, nous citons la coagulation floculation (Song et *al.*, 2003), l'osmose inverse (Kuppusamy et Shreedevi, 2011), la filtration (EL Mouhri et *al.*, 2019), l'électrocoagulation (Bensaid, 2009), la précipitation chimique (Omor et *al.*, 2017), l'adsorption (Ayoub et *al.*, 2011), le réacteur séquentiel discontinu (Faouzi et *al.*, 2012), la bio-augmentation (Faouzi, 2013), les boues activées (Abou Elmagd et Mahmoud, 2014), la méthanisation (Mekonnen, 2016), la combinaison de l'oxydation par l'ozone et le bioréacteur à membrane (Di Iaconi et *al.*, 2002)…etc. En fait, chaque procédé a ses avantages et ses inconvénients dont sa performance dépend fortement de la nature de l'effluent, le débit à traiter et l'objectif du traitement. Par ailleurs, les traitements physico-chimiques sont connus par leur haute performance, mais ils sont très coûteux et peuvent générer une autre pollution plus grave. Les traitements biologiques sont aussi efficaces et écologiques, mais la présence des substances toxiques, telles que les métaux lourds, est parmi leurs contraintes majeures. Alors, l'enjeu est désormais de taille , car il est nécessaire de choisir un procédé de traitement, qui sera à la fois respectueux de l'environnement, efficace et économique, tout en proposant une gestion durable des déchets générés.

Tenant compte de ce qui précède, notre principal objectif de cette étude est de trouver un traitement efficace, écologique et moins coûteux pour le traitement des effluents de tannerie de la ville de Fès. Afin d'atteindre cet objectif principal, plusieurs objectifs spécifiques ont été envisagés tels que:

-L'évaluation de la qualité physico-chimique et microbiologique de ces effluents doit être effectuée au premier lieu.

- Le traitement de ces effluents par différents procédés biologiques et physico-chimiques.

- Le traitement de ces effluents par des procédés combinés afin d'éliminer la totalité de la charge polluante.
- L'optimisation et la modélisation des procédés appliqués par des outils statistiques.

Hormis de l'introduction et de la conclusion, ce travail de thèse est structuré en trois parties :

- La première partie sera consacrée pour la synthèse bibliographique, portant sur l'état des ressources en eau et les tanneries au Maroc et particulièrement à Fès. Puis sur la pollution générée par ces industries et leur impact sur la santé humaine et l'environnement, suivi par la législation mise en vigueur vis-à-vis à cette pollution. Ensuite, cette partie va décrire aussi les principaux procédés de traitement des effluents de tanneries adoptés par d'autres chercheurs.
- La deuxième partie s'articulera autour du matériel et les méthodes utilisés au niveau de cinq chapitres pour mener à bien ce travail.
- Tandis que la troisième partie va concerner les résultats obtenus au cours de ce travail et leur discussion, sachant que :
  - ✓ Le premier chapitre comportera l'évaluation de la qualité physico-chimique, métallique et microbiologique de l'effluent composite de tannerie collecté à partir d'une tannerie moderne bien sélectionnée, puis en le comparant avec les normes Marocaines de rejet afin de déterminer les paramètres noirs de cet effluent (Bulletin officiel, 2013 et 2018).
  - ✓ Le deuxième chapitre sera réservé au traitement de cet effluent composite de tannerie par deux procédés biologiques à savoir le réacteur séquentiel discontinu (SBR) et la bio-augmentation.
  - ✓ Le troisième chapitre portera sur le traitement de cet effluent par adsorption en lit fluidisé et en lit fixe, en utilisant les cendres volantes comme matériau d'adsorption. Alors ce chapitre sera débuté par une caractérisation de l'aspect, de la structure et de la composition chimique de ces cendres volantes.
  - ✓ Le quatrième chapitre sera consacré pour l'étude des traitements combinés de cet effluent composite de tannerie, puis la suggestion d'un plan prévisionnel d'une station d'épuration des effluents de tanneries de la ville de Fès.
  - ✓ Le cinquième chapitre sera réservé à l'isolement des souches dénitrifiantes en aérobie, de les identifier par une approche moléculaire et de tester leur capacité de dénitrification en utilisant un milieu riche en nitrate.

A la fin, une conclusion générale sera présentée, suivie par des perspectives envisagées pour les futurs travaux de recherche.

Partie I:

Synthèse bibliographique

Cette partie met en évidence la situation de notre sujet "Traitement des effluents de tanneries par voies biologique et physique" par rapport à la littérature. Ainsi, cette partie a pour but de mettre la lumière sur la problématique de la carence des ressources en eau à l'échelle mondiale et nationale, et plus précisément sur les tanneries comme étant une source de pollution. A cet égard, le traitement des effluents de ces industries avant leur rejet dans l'environnement est devenu indispensable. Plusieurs procédés physico-chimiques et biologiques ont été étudiés pour le traitement de ces effluents. En revanche, certaines techniques méritent d'être réétudiées davantage en raison de leurs qualités.

I- Problématique de l'eau

I-1 Généralité

L'eau est une matière noble et essentielle pour la vie sur notre planète. En effet, l'eau constitue 70% de notre planète, dont les eaux douces ne représentent que 2,5%. Malheureusement, ces dernières sont réparties inégalement entre les différents continents. Par ailleurs, les pays du nord d'Afrique, y compris le Maroc, sont menacés par la pénurie d'eau (FAO, 2007). Malgré ce stress hydrique, le Maroc est parmi les pays qui surexploitent leurs ressources hydriques, dont plus que 80% sont dédiées à l'agriculture (FAO, 2008). De plus, ils empêchent le renouvellement naturel de ces ressources. En outre, la consommation excessive ; en raison des activités humaines - notamment l'urbanisation, la croissance démographique, l'augmentation du niveau de vie ; risque de provoquer l'épuisement des eaux de surface et souterraines, ainsi elle entraine la détérioration de la qualité des eaux. Au Maroc, les eaux de surface et souterraines sont classées comme étant de mauvaise voire très mauvaise qualité **(Figure 1).**

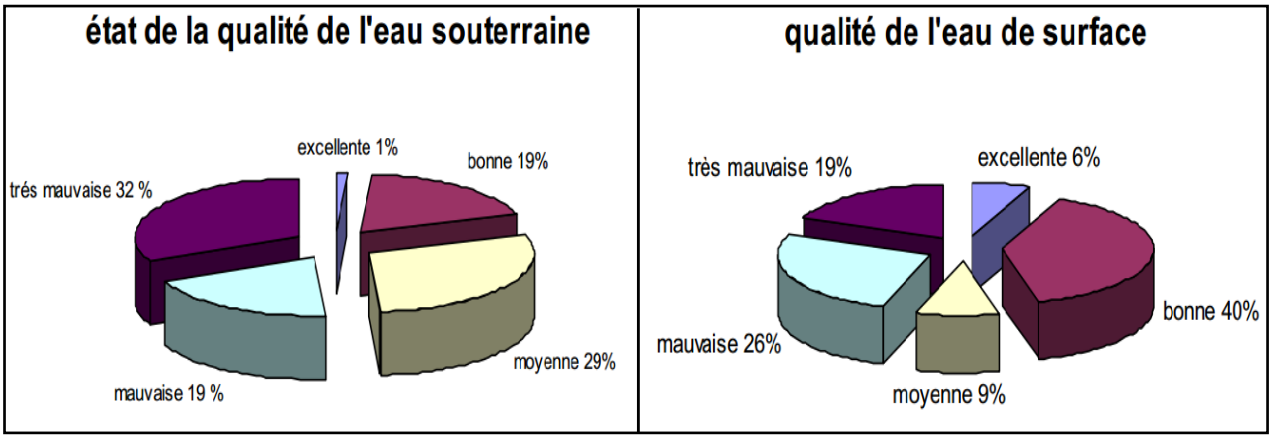


Figure 1: Etat de la qualité des eaux souterraines et de surface au Maroc (Source : DRPE, 2003)

Selon l'Organisation mondiale de la Santé, la pollution des eaux signifie toutes modifications des propriétés biologiques, physiques et/ ou chimiques d'une étendue d'eau (OMS, 1989). Cette modification est due généralement aux rejets de substances solides, liquides, et/ ou gazeuses dans les milieux naturels. Ces rejets sont de différentes origines à savoir les origines domestiques, industrielles et surtout agricoles. En se basant sur la nature de rejet, la pollution a été classée en plusieurs catégories :

- **La pollution biologique :** Cette pollution est provoquée par toute sorte de micro-organismes notamment les bactéries, les champignons, les levures, les virus, les algues, les parasites…etc.

- **La pollution chimique :** Ce type de pollution est dû au rejet des substances organiques, minérales et métalliques, aussi au rejet des engrais minéraux, et l'azote en particulier.

- **La pollution physique :** elle est engendrée par le rejet des substances solides, des eaux de refroidissement (Pollution thermique), ou par le rejet des déchets radioactifs (Pollution radioactive).

I- 2 Conflits de l'eau à l'échelle nationale et régionale

I-2-1 Conflits des eaux à l'échelle nationale

Malgré que le Maroc est menacé par la pénurie des eaux, le rejet annuel des eaux usées est augmenté de 48 106 m^3 en 1960 à 556 200 m^3 en 2012 soit une augmentation d'environ de 20% par an. En effet, ce volume annuel peut atteindre près de 740 000 m^3 en 2030. Par ailleurs, 61% de ces volumes sont déversés directement dans l'océan, tandis que 39% sont rejetés dans le réseau hydrographique ou directement dans le sol (MEMEE, 2014). De ce fait, le Maroc a adopté la stratégie de développement durable pour faire face à cette situation environnementale dangereuse (Conseil Economique, Social et Environnemental, 2016). D'autre part, afin d'endiguer cette carence en eaux, plusieurs pays y compris le Maroc, ont envisagé de développer les techniques de recyclage et de réutilisation des eaux usées **(Figure 2**).

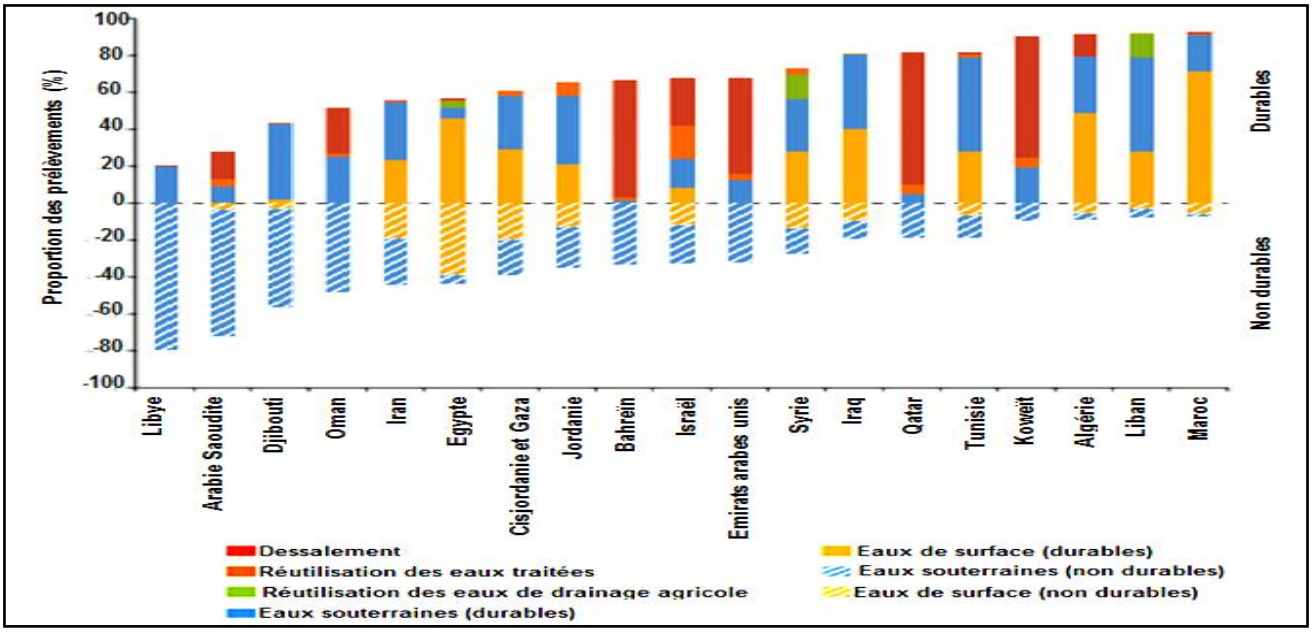


Figure 2 : Viabilité des prélèvements retraits d'eau, par source, en pourcentage des prélèvements dans différents pays des Moyen-Orient et de l'Afrique du Nord (Source : FAO, Global Water Intelligence, 2016)

I-2-2 Conflits des eaux à l'échelle régionale

Le bassin de Sebou reçoit une énorme pollution d'origine domestique et industrielle par rapport aux autres bassins du Maroc (M.E.M.E.E. 2014). Ceci est dû principalement à sa situation géographique qui est près des grandes villes telles que Fès, Meknès et Kenitra, dont la ville de Fès est responsable de 40% ou plus de la pollution de ce bassin (ABHF, 2015). La ville de Fès est connue par différentes activités industrielles et artisanales à savoir : les huileries, les dinanderies, et particulièrement les tanneries…

Le rejet de ces industries sans traitement préalable menace le bassin de Sebou jour après l'autre. En conséquence, la Régie Autonome de Distribution D'eau et D'électricité de Fès (RADEEF) a construit une station d'épuration des eaux usées de la ville de Fès en Novembre 2014 et une station de déchromatation pour réduire l'impact de la pollution au niveau de ce bassin. Pourtant, la qualité des eaux usées de l'Oued de Sebou est loin des normes de rejet direct (Bulletin officiel, 2013, 2018) en termes de concentrations des métaux lourds principalement. Par conséquent, la recherche du traitement adéquat pour les effluents riches en métaux lourds s'avère indispensable.

II- Etat de l'art des tanneries

II-1 Généralité sur les tanneries

Les tanneries ou les industries de production de cuir ont un impact socio-économique positif à l'échelle mondiale ainsi qu'à l'échelle nationale. En outre, elles occupent une place importante dans le marché international, et aussi elles offrent un nombre élevé d'emplois. En plus, la production de cuir a augmenté dernièrement, dont sa production annuelle a atteint 6 millions de tonnes en 2009 (FAO, 2012).

Selon le Conseil national du cuir (CNC), la Chine demeure le leader de la filière cuir à l'échelle mondiale depuis dix ans, tandis que les Etats-Unis sont les premiers exportateurs mondiaux du cuir (**Figure 3**). Quant à l'Europe, elle totalise 35% des exportations mondiales de la filière cuir grâce à l'Italie et la France. Concernant les pays d'Afrique, et notamment le Maroc, ces industries du cuir occupent une bonne place dans leur secteur économique (Cecilia, 2015; FEDIC, 2015).

Au Maroc et selon une étude statistique du ministère de l'Industrie (FEDIC, 2015), le secteur de tannage compte 59 unités industrielles et emploie plus de 1700 employés. D'autre part, environ 70% de ces industries sont destinées au traitement des peaux des caprins et des ovins, alors que 30% sont destinées au traitement des peaux des bovins. Ces industries sont

présentes dans plusieurs villes Marocaines, d'où 63% de ces entreprises sont situées au niveau de la ville de Fès (**Figure 4**)

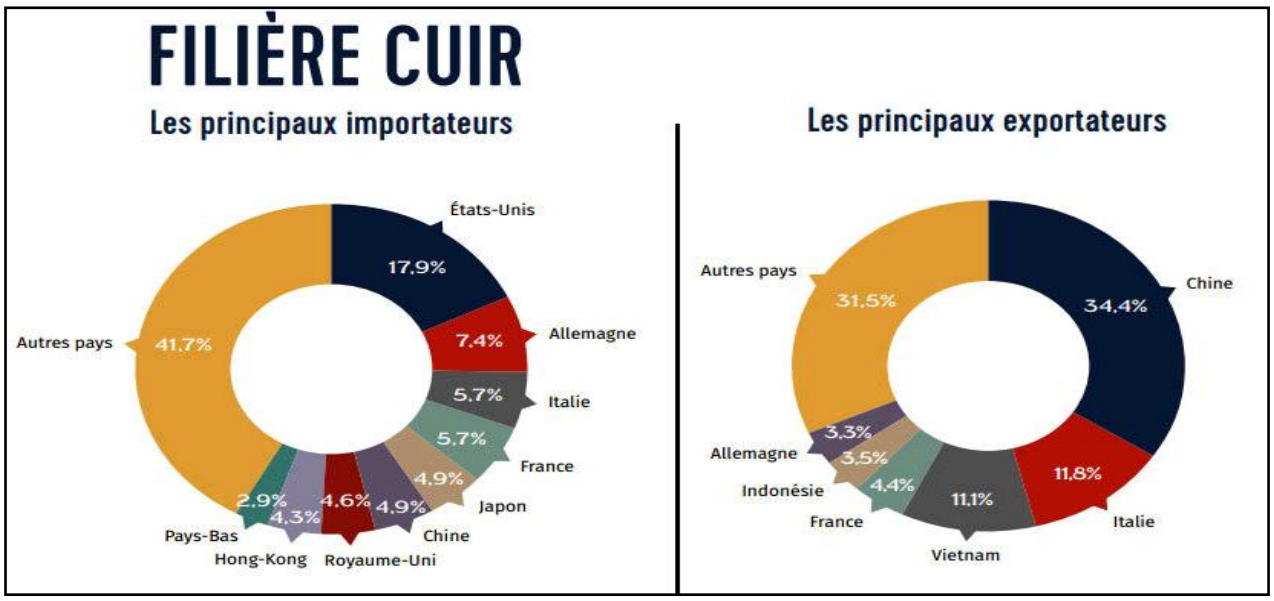


Figure 3: Principaux importateurs et exportateurs du cuir à l'échelle mondiale (Source : Conseil national du cuir, 2015)

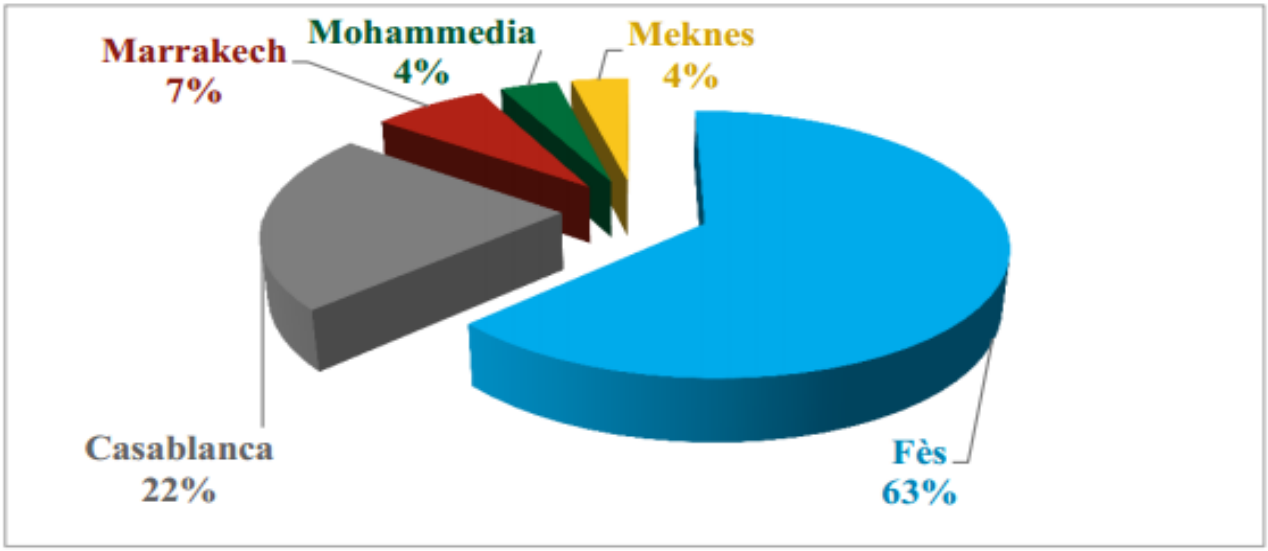


Figure 4: Répartition des tanneries à l'échelle nationale (Source : FEDIC, 2015)

Les tanneries de la ville de Fès se divisent en deux catégories, à savoir les tanneries traditionnelles qui se localisent principalement au niveau de l'ancienne médina, et des tanneries modernes qui se trouvent principalement dans le quartier industriel Doukkarat et le quartier Ain Nokbi. Ces tanneries modernes traitent généralement les peaux des bovins en utilisant le tannage au chrome au lieu du tannage végétal adopté par les tanneries traditionnelles.

II-2 Procédé du tannage

Le tannage ou la transformation de la peau animale en cuir peut être végétal ou minéral, d'où ce dernier est le plus utilisé à l'échelle mondiale (Bajza et *al.*, 2004). Plusieurs opérations mécaniques et chimiques sont utilisées lors de ces deux types de tannage afin de traiter les peaux animales brutes et de produire le cuir par la suite. De plus, le procédé de tannage comporte plusieurs étapes successives qui sont le travail de rivière, suivi par le tannage des peaux en utilisant le tannage végétal ou au chrome, et finalement le retannage et le finissage **(Figure 5).**



Figure 5: Principales opérations du procédé de tannage (Source : FEDIC, 2015)

Après le salage des peaux brutes, elles sont triées selon les espèces/races, le poids et la qualité, puis elles sont conservées pour les étapes suivantes :

- **Le travail de rivière** qui est un ensemble d'opérations chimiques et mécaniques afin de transformer la peau brute en peau prête à être tannée 'La peau en tripe'. Durant cette étape, les parties de la peau non utiles (tissu graisseux, épiderme et poils, tissu sous-cutané,) seront éliminées durant plusieurs sous étapes successives qui sont:

  - **La trempe reverdissage** a pour but d'hydrater la peau conservée afin d'éliminer les sels utilisés lors du salage, et de la nettoyer.

  - **L'épilage - pelanage,** cette étape consiste à éliminer les poils ou la laine et l'épiderme. Pendant cette étape, la peau relâche la texture fibreuse collagénique. Ceci est réalisé à l'aide des produits chimiques tels que la chaux et le sulfure de sodium.

  - **L'écharnage** qui a pour but de bien nettoyer la peau en éliminant le tissu sous-cutané de la peau, les viandes et les graisses restantes.

  - **Le déchaulage :** consiste à dégonfler la peau en éliminant la solution basique contenue dedans. Au niveau de cette étape, il ne reste que le derme de la peau qui va se transformer en cuir. Le sulfate d'ammonium est utilisé pendant cette étape.

  - **Le confitage** a pour objectif de dégrader les fibres élastiques pour augmenter la souplesse du cuir. Ceci s'effectue à l'aide de l'intervention des enzymes, qui complètent la dégradation des résidus épidermiques afin d'avoir une fleur plus lisse et plus propre. Le produit utilisé durant cette étape est le métabisulfite de sodium.

  - **Le dégraissage** : comme son nom indique, cette étape a pour objectif d'éliminer la matière grasse naturelle afin de favoriser la pénétration des produits tannants, et de faciliter la teinture et la nourriture du produit final. La nature et le volume du solvant utilisé pour cette opération sont en fonction de la quantité des graisses contenue dans la peau.

- **Le picklage** consiste à traiter la peau en tripe avec une solution fortement acide et en présence du sel afin de la déshydrater et de la conserver pour l'opération de tannage. L'acide utilisé est généralement l'acide sulfurique.

- **Le tannage** est l'étape la plus importante, elle consiste à traiter la peau en tripe par des produits tannants (Végétal ou minéral) qui transforment les fibres en matière imputrescible et résistante à la décomposition organique (Cuir). Cette étape doit être bien maitrisée pour avoir un produit final (Cuir) de bonne qualité.

    - **Le tannage au chrome** est le plus répandu actuellement parce qu'il est le plus rapide (IPPC, 2013). Durant cette étape, le chrome et le bicarbonate de sodium sont mis en jeu.

    - **Le tannage végétal** consiste à utiliser des produits à base végétal comme les écorces (Sapin, chêne, mimosa...), les feuilles (le sumac), les fruits (les vallonnées), le bois (le quebracho, le châtaignier,...), des galles et des racines… etc**.** Ce type du tannage est réalisé généralement dans des fosses.

- **Le retannage et finissage** a pour objectif de transformer le cuir tanné en cuir fini. Cette étape comporte plusieurs sous-étapes chimiques (Retannage, teinture, lavage, neutralisation…) et mécaniques (Essorage, dérayage…), afin d'avoir un produit final qui répond aux caractéristiques recherchées selon le type de son utilisation ultérieure.

En effet, les tanneries traditionnelles font généralement ces opérations de tannage dans des fosses, tandis que les tanneries modernes utilisent des foulons pour ces différentes opérations.

II-3 Pollution générée par les tanneries

Le procédé du tannage passe par plusieurs étapes, d'où une quantité importante des produits chimiques est utilisée au niveau de chacune. De plus, une tonne des peaux de bovins salées et humides produit seulement 200 Kg du cuir fini (Famielec et Wieczorek-ciurowa, 2011) (**Figure 6**). De ce fait, la majeure partie de ces peaux est rejetée comme des déchets. Selon Louarrat et *al.* (2018), une tannerie peut générer 56% à 60% de déchets solides pendant l'étape d'épilage-pelanage et 35% à 40% au niveau de l'étape de tannage. En conséquence, les déchets générés peuvent être solides, gazeux et liquides.

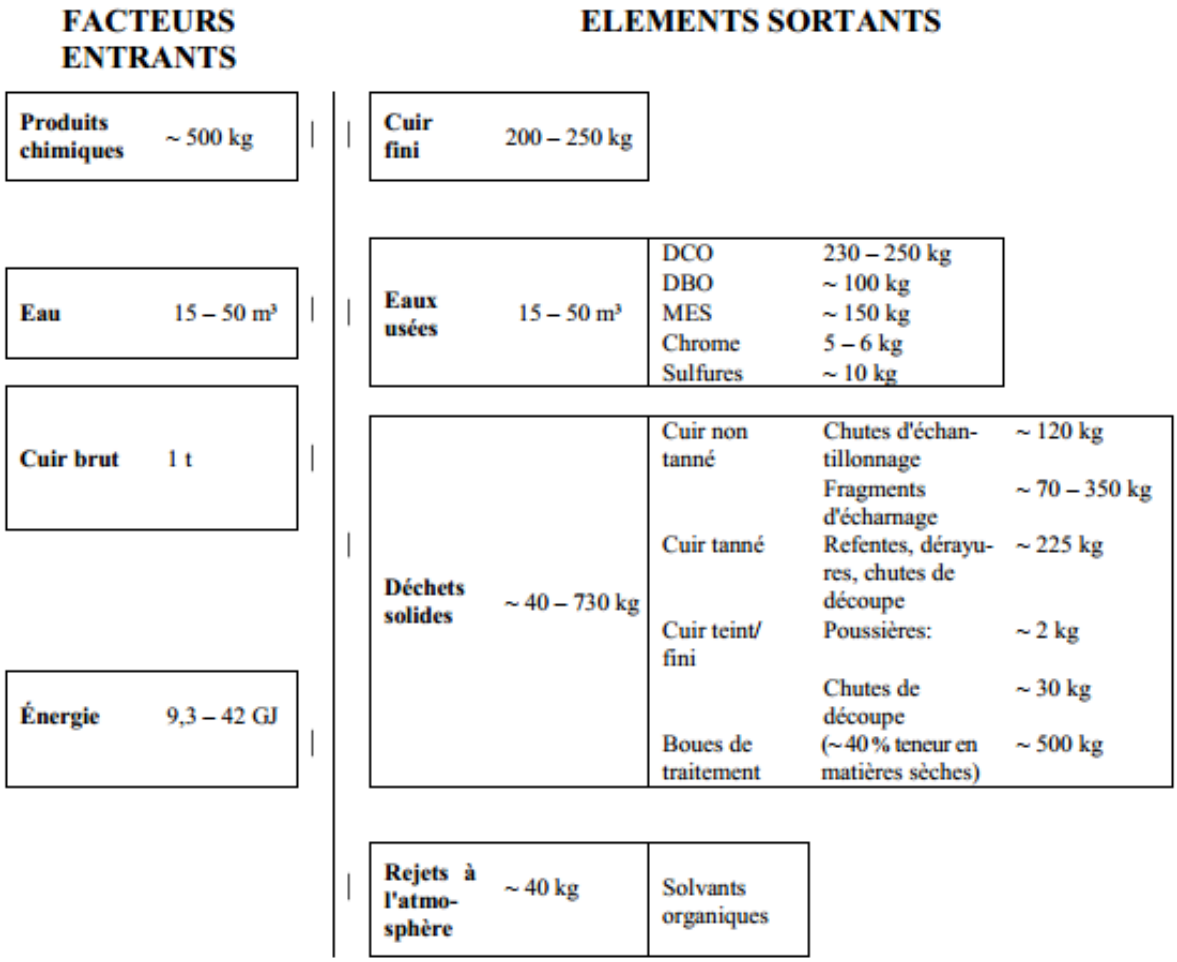


Figure 6 : Aperçu des entrées/sorties du processus classique (tannage au chrome) sur des peaux salées de bovins, par tonne de peau brute traitée (Référence : Commission Européenne, 2013)

II-3-1 Rejets solides

Les déchets solides générés par les tanneries sont produits généralement pendant les opérations de travail de rivière et de finissage. Ces déchets sont composés principalement des poils, de la laine, de la graisse, et des coupes de cuir. En effet, ces industries génèrent environ de 600 000 tonnes par an de déchets solides à l'échelle mondiale (Cecilia, 2015).

II-3-2 Emissions atmosphériques

Les émissions dans l'air sont relativement faibles par rapport à celles dans l'eau. Le nom de ces industries est généralement associé aux mauvaises odeurs plutôt qu'à une autre émission atmosphérique, malgré que les émissions des solvants organiques créent un problème majeur. En outre, les émissions atmosphériques varient en fonction du type de tannage utilisé, ces émissions peuvent être :

- **Matières particulaires :** elles proviennent des procédés à sec à savoir le ponçage, le foulonnage et le finissage.
- **Solvants organiques (COV : Composés organiques volatils)** : leur principale source est les opérations de dégraissage et de finissage.
- **Sulfures d'hydrogène** : Cette émission dépend du pH, d'où ce gaz peut se former lors du déchaulage et du picklage. Durant ces étapes, le mélange des rejets liquides acides avec des rejets liquides alcalin; contenant les sulfures; peut entrainer la formation de ce gaz. Le sulfure d'hydrogène peut aussi se former dans les égouts de ces industries quand les effluents rejetés contenant les sulfures.
- **Ammoniac :** Durant les étapes de déchaulage et de teinture, l'ammoniac peut être formé.
- **Odeur :** les émanations d'odeurs proviennent des peaux brutes mal stockées, ainsi elles peuvent provenir de la dégradation de la matière organique. Par conséquent, les odeurs sont susceptibles de provenir de stockage des peaux, les opérations de travail de rivière, les rejets d'ammoniac et des COV, et aussi de l'épuration des eaux résiduaires. De ce fait, les odeurs sont la source de nuisance principale.

II-3-3 Rejets liquides

Les eaux résiduaires de tanneries sont générées tout au long du procédé de tannage excepté les dernières étapes de finition, dont ces effluents sont trop chargés en matières organiques et inorganiques (Gomes et *al.*, 2016). En outre, ces industries rejettent 85% de l'eau consommée, d'où 45 à 50 m^3 des eaux usées sont déversées dans le milieu récepteur (Louarrat et *al.*, 2018). D'une part, la toxicité des effluents de tanneries dépend du type de tannage employé (Végétal ou minéral…). D'autre part, le tannage au chrome ; employé par les industries modernes ; génère des eaux usées complexes et toxiques vu leur charge élevée en chrome, sulfures et en matières en suspension…etc.

En raison de cette énorme pollution (solide, gazeuse et/ou liquide) engendrée par les tanneries, le nombre de ces industries a été diminué à l'échelle mondiale et aussi à l'échelle nationale. De ce fait, le chrome et les sulfures constituent le problème principal de ces industries jusqu'à maintenant.

III-Toxicité des effluents de tanneries

Les tanneries sont connues comme source de pollution, d'où leurs effluents sont classés parmi les effluents les plus nocifs pour la santé humaine (Ali et *al.*, 2015). Ces effluents ont des impacts nocifs à court terme ainsi qu'à long terme. De plus, ces effluents n'ont pas seulement des impacts négatifs sur les humains, mais ils ont aussi des impacts nocifs sur l'environnement (**Figure 7**).



Figure 7: Rejet direct des effluents de tanneries de Ain Nokbi dans Oued Tghat au niveau de la ville de Fès, Maroc

La toxicité de ces effluents est due principalement à l'utilisation excessive des produits chimiques utilisés lors du procédé de tannage. D'autre part, des substances toxiques peuvent se former à traves des réactions chimiques au cours de la transformation des peaux brutes en cuir (Belay, 2010; Tijjani, 2014). En effet , la toxicité des effluents de tannerie est liée généralement au chrome et aux sulfures.

III-1 Impacts nocifs du chrome

III-1-1 Impacts sur la santé humaine

Le chrome existe sous plusieurs formes oxydées dans la nature, mais le chrome trivalent et le chrome hexavalent sont les formes les plus stables. Par ailleurs, le chrome trivalent est moins absorbant par les organismes, moins soluble dans l'eau, et moins toxique par rapport au chrome hexavalent. Par ailleurs, 90% des tanneries utilisent les sels de chrome trivalent au cours du procédé de tannage, dont la majeure fraction est rejetée dans les effluents à cause de

l'utilisation d'une petite quantité par les peaux (Aboulhassan et *al.*, 2015; Şaşmaz et *al.*, 2019). Le Cr(III) est essentiel pour le métabolisme du glucose, il est utilisé comme un élément nutritionnel requis avec des doses quotidiennes allant de 0,5 à 2 mg par jour (Greene et *al.*, 2010; Vincent et *al.*, 2018). Ainsi, Il a des effets positifs sur le traitement du diabète. Toutefois, ce dernier peut causer des complications sanitaires graves à cause d'une exposition excessive. Bien que les effluents de tanneries soient chargés en chrome III, ce dernier peut s'oxyder facilement en chrome VI, qui est très toxique. En effet, le chrome VI est considéré comme un agent cancérogène du groupe A depuis 1998 (Gavrilescu et Hlihor, 2009; Junaid et *al.*, 2016). A travers l'inhalation, l'ingestion ou par contact cutané direct, le chrome hexavalent peut pénétrer dans le corps humain. Après sa pénétration, le chrome VI est absorbé facilement par le tissu cellulaire de différents organes. De ce fait, le corps humain est exposé aux plusieurs risques à savoir les ulcères (**Figure 8**), les dermatites, la perforation de la cloison nasale, et la dermatite eczémateuse. Le chrome VI a aussi des effets négatifs sur les voies respiratoires, les reins, le foie, le système cardiovasculaire, ainsi il augmente le risque de cancer du poumon et du nez (Muhammad, 2012; Afify et *al.*, 2013).

Selon l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS, 2015), plus de 8 000 travailleurs dans les tanneries de Hazaribag souffrent des maladies gastro-intestinales, dermatologiques et autres, et 90% de cette population meurent avant l'âge de 50 ans (Rahman, 2013; Islam, 2016).



Figure 8 : Ulcères provoqués par le contact au chrome VI

III-1-2 Impacts sur l'environnement

Le chrome hexavalent n'a pas seulement des effets nocifs sur l'homme, mais il a également des impacts sur les animaux. L'exposition des animaux au chrome VI provoque également des ulcères (Mosinger et Fiorentini, 1954 ; Langård et Costa, 2015). Ces derniers ont montré que le chrome hexavalent a aussi des effets négatifs sur différents organes des animaux tels que les reins, le foie, le tube digestif, et les voies respiratoires. Le chrome VI est très soluble dans l'eau, chose qui menace la qualité des eaux de surface et souterraines une fois les effluents de tanneries sont rejetés dans le milieu naturel. De plus, le rejet direct des effluents de tanneries dans la nature altère aussi la qualité du sol et des plantes (REMA, 2012).

III-2 Impacts nocifs du sulfure d'hydrogène

III-2-1 Impacts sur la santé humaine

Les impacts nocifs des effluents de tanneries sont généralement liés au chrome, mais ces effluents génèrent aussi un gaz très toxique qui est le sulfure d'hydrogène (H_2S). L'utilisation du sulfure de sodium et des produits à base de sulfates ; dans le processus de tannage ; sont les principales sources de la formation de ce gaz toxique (Nizar, 2006). Les conditions anoxiques et le pH acide du milieu favorisent la formation de H_2S en présence des ions sulfure. D'autre part, le H_2S est moyennement soluble dans l'eau, il a une mauvaise odeur qui ressemble à celle d'œufs pourris, il est inflammable et incolore et il a une densité légèrement supérieure à celle de l'air (1,17) (Van der, 2018). Par ailleurs, les impacts nocifs du H_2S sur l'homme ont été détaillés dans la littérature. Selon l'OMS (2003), une exposition aiguë à des niveaux élevés de ce gaz induit à la mort. En effet, une exposition aiguë de l'homme à des concentrations inférieures à 50 ppm du H_2S peut induire à une irritation des voies respiratoires et oculaire, tandis que l'exposition à des concentrations supérieures à 500 ppm est mortelle. De ce fait, la gravité des effets toxiques du H_2S est liée à la dose exposée et à la durée d'exposition. Par conséquent, une exposition respiratoire à court terme et à une forte concentration du H_2S provoque des effets négatifs au niveau de nombreux systèmes; notamment le système respiratoire, oculaire, neurologique, cardiovasculaire et d'autres. Chez les asthmatiques, une petite concentration du gaz H_2S (1,87 ppm) peut causer des effets nocifs. Bien évidemment, l'homme est exposé à ce gaz toxique par inhalation.

En se basant sur les effets respiratoires du H_2S, la concentration tolérable des sulfures dans l'air est de 100 $\mu g/m^3$ pour une exposition par inhalation de courte durée (de 1 à 14 jours), et de 20 $\mu g/m^3$ pour une exposition de long terme (jusqu' à 90 jours)(Stéphan, 2016).

Le **tableau 1** résume les effets nocifs du sulfure d'hydrogène sur la santé humaine. Après la pénétration du H_2S par les poumons, ce gaz se dissout dans le sang et se propage dans tout le corps humain, dont l'épuisement de l'oxygène dans le sang induit soudainement à la mort.

Tableau 1 : Effets nocifs du sulfure d'hydrogène (H_2S) sur la santé humaine en fonction de la concentration d'exposition (Crook et *al.*, 2017)

Taux (ppm)	Symptômes
0,02 – 0,13	Seuil de perception olfactive (odeur d'œuf pourri)
1-5	Odeur désagréable modérée peut être associée à des nausées, sensation d'arrachement des yeux, céphalées, ou insomnie si l'exposition est prolongée
>50	Irritation des muqueuses (oculaires et respiratoires)
>100	Irritation pharyngée
≥ 150	Extinction olfactive
250 - 500	Agitation, céphalées, cyanose, œdème pulmonaire
500 – 1000	Ataxie, nausées, conscience altérée, vertiges
>1000	Apnée brutale, paralysie du système nerveux (décès en quelques minutes)
>5000	Décès

III-2-2 Impacts sur l'environnement

Le sulfure d'hydrogène menace non seulement l'humanité, mais la planète entière. En effet, ce gaz est parmi les gaz à effet de serre, dont il cause le réchauffement climatique de la planète et provoque des pluies acides. Ainsi, ce gaz a des effets sur la santé des animaux, dont l'exposition au sulfure d'hydrogène induit à des effets respiratoires, immunologiques /lymphoréticulaires, cardiovasculaires et neurologiques (Stéphan, 2016).

III-3 Impacts nocifs des autres produits chimiques utilisés lors du procédé de tannage

La toxicité des effluents de tanneries n'était pas liée au chrome et aux sulfures seulement, mais plutôt aux autres produits chimiques utilisés durant le procédé de tannage. En effet, les effluents de tanneries sont très complexes, et l'utilisation massive des produits chimiques augmente le risque pour les employés de tanneries. **Le tableau 2** montre les effets nocifs de certains produits chimiques employés sur la santé des tanneurs.

Plusieurs études dans différents pays (Inde, Corée, Maroc, Turkey) ont montré que les tanneurs sont les plus exposés aux risques liés aux effluents de tanneries. En outre, les problèmes respiratoires, les maladies cutanées et les troubles gastro-intestinaux sont les

principaux problèmes observés chez les tanneurs qui ont un contact direct avec les produits chimiques (Kumar et *al.*, 2008; Ahn et Kim, 2010; Biswas et Rahman, 2013).

Tableau 2 : Produits utilisés lors du traitement du cuir et leurs risques pour la santé (Khatoon, 2012)

Produits chimiques	Etape d'utilisation	Impact sur la santé humaine
Chlorure de sodium	Trempage	Diarrhée, problèmes d'estomac
	Déchaulage-confitage	Brûlure des yeux, du nez, de la gorge, bronchite
Hydroxyde de potassium	Epilage-pelanage	Troubles respiratoires, Bronchite maux de tête, cancers

Selon une autre étude, le rejet direct des effluents de tanneries sans aucun traitement préalable peut causer graves dommages aux êtres humains ainsi qu'à l'environnement, à cause de la pollution énorme générée par ces effluents (Zeleke, 2011). Cette pollution est due principalement aux produits chimiques qui sont utilisés massivement durant les différentes étapes de transformation des peaux animales en cuir (Obaidullah et Mahmood, 2008; Khatoon, 2012).

Le tableau 3 représente quelques polluants qui ont des effets négatifs sur les ressources en eau, l'air et le sol (Mwinyikione, 2010; Tijjani, 2014; ETRC, 2016). Ces substances causent la détérioration des caractéristiques physico-chimiques et biologiques des eaux de surface et souterraines.

Tableau 3: Impacts négatifs des substances chimiques utilisées lors du tannage sur l'environnement (REMA, 2012)

Produits chimiques	Principaux effets négatifs	Milieu d'impact
Ammoniac	Odeur piquante et effets indésirables sur la vie aquatique comme les poissons	Eau et air
Azote	provoque une croissance excessive des plantes et une formulation d'algues provoquant une eutrophisation et une réduction de l'oxygène	Eau
Chlorures	Nocif pour les plantes et les structures civiles et affecte la structure et les propriétés du sol en provoquant la dispersion de l'argile	Eau et sol
Sulfate	Peut causer la corrosion du béton et de la tuyauterie et limite l'utilisation des masses d'eau à la fois pour l'homme et l'agriculture. Dans des conditions anaérobies, il pourra être converti en sulfure	Eau et sol

IV-Problématique de la filière

En accordant à la littérature, les effluents de tanneries sont caractérisés par une forte charge de la DCO, la DBO_5, des matières en suspension, des sulfures et du chrome (**Tableau 4**).

Tableau 4: Caractérisation physico-chimique des effluents de tanneries selon la littérature

pH	DCO	DBO_5	MES	NTK	Chrome total	Sulfures	Références
7,3-10	1320-54000	840-18620	220-1610	236-358	41-1330	--	Haydar et *al.*, 2007
6-8,2	12000-23000	800-4000	6000-31000	--	--	--	Mannucci et *al.*, 2010
10,72	11153.57	2906	6810	--	32.87	507.5	Leta et *al.*, 2004
7,4	3700	1470	2690	--	--	440	Apaydin et *al.*, 2009

*Tous ces paramètres sont en mg L^{-1} sauf le pH

En raison des impacts nocifs du chrome et des sulfures montrés précédemment, le rejet de ces effluents dans les milieux naturels peut être considéré comme le grand danger, qui menace l'environnement et la santé humaine. Ce problème est mis en évidence par plusieurs pays, ainsi que le Maroc. En conséquence, le Maroc a mis en place un arsenal réglementaire et législatif pour gérer le rejet direct des effluents industriels dans la nature. La loi n° 36-15 relative à l'eau qui remplace la loi n° 10-95 sur l'eau a pour but de fixer les valeurs limites de rejet (VLR) et d'instaurer un instrument financier en appliquant le principe pollueur/payeur. Cette législation comporte 163 articles regroupés en 12 chapitres et met l'accent sur plusieurs axes notamment :

- La gestion des risques liés à l'eau (Les inondations, protection et prévention des risques d-inondations, la pénurie d'eau…etc).
- Le système d'information relatif à l'eau.
- La police des eaux (infractions et sanctions, constatations des infractions).
- La protection de l'environnement, et surtout les ressources en eau, contre toute forme de pollution et de dégradation.
- Le recours et la valorisation des ressources en eau non-conventionnelles, par la mise en place du cadre juridique du dessalement des eaux de mer, et de la valorisation des eaux de pluie et des eaux usées.

Ensuite, le décret n° 2-04-553 du 24 Janvier 2005 a regroupé les déversements, écoulements, rejets, dépôts directs ou indirects sous le vocable de «déversement». Ces derniers ne doivent effectuer dans une eau souterraine ou superficielle s'ils sont traités et leurs

caractéristiques chimiques, physiques et biologiques ont été modifiées. Les résultats de ce décret ont été publiés dans le bulletin officiel en 2013. De ce fait, les VLR vont permettre de:

- Préserver les ressources en eau.
- Prévenir toute activité susceptible d'altérer la qualité des ressources en eau.
- Protéger les ressources hydriques contre tout risque de pollution et de dégradation.
- Mettre au niveau des entreprises nationales les moyens techniques d'épuration appropriée.
- Promouvoir la promission d'un investissement, en tenant compte de la dimension environnementale.

En outre, le ministère de l'Intérieur, le ministère de l'Énergie, des Mines, de l'Eau et de l'Environnement, le ministère de l'Industrie, du Commerce et des nouvelles Technologies et le ministère de l'Artisanat ont fixé des valeurs limites générales de rejet dans les eaux superficielles ou souterraines. Ces VLR sont constituées le décret n° 2942-13 du 1er hija 1434 (7 octobre 2013). **Le tableau 5** montre les VLR de certains paramètres, dont le chrome et les ions sulfures exigent faibles limites à cause de leur toxicité.

Tableau 5: Valeurs limites de rejet de certains paramètres selon le décret n°2942-13

Paramètres	Valeurs limites de rejet
DCO (mg d'O_2 /L)	120
DBO_5 (mg d'O_2/L)	40
NTK (mg/L)	40
Chrome total (mg/L)	0,5
Chrome VI (mg/L)	0,1
MES (mg/L)	30
Ions sulfure (mg/L)	0.5

Ces VLR ont été révisées et modifiées, puis elles sont republiées sous le décret N°6199 en 2018 (**Tableau 6**). En effet, les VLR des paramètres toxiques ne sont pas trop modifiées.

Tableau 6: Valeurs limites de rejet de certains paramètres selon le décret n°6199-18

Paramètres	Valeurs limites de rejet
DCO (mg d'O_2/L)	500
DBO_5 (mg d'O_2/L)	100
NTK (mg/L)	40
Chrome total (mg/L)	2
Chrome VI (mg/L)	0,2
MES (mg/L)	100
Ions sulfure (mg/L)	1

De ce fait, le Maroc a répondu favorablement pour protéger l'environnement en adoptant plusieurs stratégies et lois à savoir le développement durable, la loi n° 11-03 relative à la protection et à la mise en valeur de l'environnement, la loi n° 12-03 relative aux études d'impact sur l'environnement, et enfin la loi-cadre N° 99-12 portant la charte nationale de l'environnement et du développement durable.

V- Traitement des effluents de tanneries

Le traitement des effluents de tanneries est indispensable avant leur rejet dans le milieu naturel à cause de la pollution générée par ces effluents. Plusieurs traitements physico-chimiques et biologiques de ces effluents ont été étudiés dans la littérature. Ces techniques ont été considérées comme des techniques simples, voire avancées. De plus, ces systèmes de traitement peuvent êtres appliqués indépendamment ou combinés, dont chaque système a certain avantage par rapport à l'autre.

V-1 Traitements physico-chimiques

V-1-1 Filtration membranaire

V-1-1-1 Osmose inverse

Cette technique est basée sur l'utilisation d'une membrane semi-perméable filtrante, dont les polluants seront captés par cette dernière. Malgré que ce système de traitement soit connu par son taux d'épuration élevé, il reste le moins utilisé pour le traitement des effluents de tanneries. Cependant, une étude a montré que l'osmose inverse est une technique avancée et prometteuse pour les effluents de tanneries. Selon cette étude, il est avéré que ce système est très efficace pour l'élimination des matières non solubles totales et des sels notamment les ions chlorure, d'où les taux d'abattement ont été supérieurs à 91% (Kuppusamy et Shreedevi, 2011). En dépit des qualités de ce système de traitement, ce dernier présent certains inconvénients, particulièrement le coût élevé.

V-1-1-2 Filtration sur membrane

Cette technique est bien développée dernièrement, elle est basée sur la séparation physique des polluants sous pression hydraulique. Ce système de traitement est très doué dans le domaine de traitement des eaux usées industrielles telles que les effluents des industries pharmaceutiques (Ravikumar et *al.*, 2014), les effluents de textiles (Buscio et *al.*, 2015), les effluents des industries des pâtes et des papiers (Gönder et *al.*, 2011), les effluents de

tanneries (Ben Amar et *al.*, 2001)…etc. En effet, la séparation est basée sur trois principes qui sont l'adsorption, le phénomène électrostatique et le tamisage (Padaki et *al.*, 2015).

Nous distinguons alors trois types de filtration selon la taille des pores de la membrane. Ces types sont:

- **La microfiltration :** elle a pour but d'éliminer des substances ayant une taille supérieure à 10 µm, dont la taille des pores de la membrane est comprise entre 0,1-10 µm. Elle est caractérisée par le passage tangentiel (Non perpendiculaire) de l'effluent à travers la membrane filtrante grâce à une différence de pression de part et d'autre de cette dernière. Fauquant et *al.* (2014) ont montré que cette technique est efficace pour la purification des eaux et l'élimination des micro-organismes, les bactéries en particulier.
- **L'ultrafiltration :** La taille des pores de la membrane est comprise entre 0,001 et 0,1 µm. Grâces à ces fins pores, l'eau et les petites molécules de faible poids moléculaire qui peuvent être passés par cette membrane, tandis que les grosses molécules vont être retenues, tels que les protéines, les polymères, les micro-organismes...etc (Miller et *al.*, 2014). Dans ce cas, le fluide passe à traves les pores sous pression.
- **La nanofiltration :** Les dimensions des pores de la membrane sont de l'ordre d'un nm ou moins. Cette technique est considérée comme une technique efficace pour le traitement des eaux usées. Elle est capable d'éliminer les métaux lourds et les ions notamment le chrome et le nickel (Guha et Muthukrishnan, 2008; Basaran et *al.*, 2016). Elle peut aussi retenir des substances organiques ayant une masse molaire inférieure à 300 daltons. Néanmoins, elle n'est pas capable de produire une eau totalement déminéralisée comme la technique de l'osmose inverse.

En outre, la membrane peut être d'une nature minérale (métalliques, céramiques..) ou organique (polyamides, acétate de cellulose..). Sa structure peut être uniforme (Isotrope) ou composite (Anisotrope). Bien évidemment, les membranes organiques sont les plus appliquées en raison de leur coût, mais les membranes minérales peuvent résister aux conditions extrêmes (Température, pH …)

En conséquence, la filtration membranaire présente plusieurs qualités à savoir l'élimination des micro-organismes, des métaux lourds, de la turbidité, de la couleur et aussi les odeurs (Johir et *al.*, 2016). Malgré ces avantages, cette technique a également des lacunes telles que l'encrassement rapide de la membrane, la production élevée des déchets, les coûts élevés

d'investissement et la consommation élevée d'énergie (Chang and Kim, 2005; Löwenberg et *al.*, 2015) .

V-1-2 Coagulation-floculation

Grâce aux agents coagulants floculants, les polluants vont être groupés sous forme des flocs lourds qui vont se décanter ou éliminer par filtration. Ces agents sont des produits chimiques à base de fer ou d'aluminium. Selon Song et *al.* (2003), la coagulation-floculation est une technique simple, rapide et efficace pour éliminer les polluants. Durant cette étude, le chlorure ferrique a été utilisé comme agent coagulant pour le traitement des effluents de tanneries, dont les taux d'abattement de la DCO et des matières en suspension ont été supérieurs à 80%. Pour le sulfate d'aluminium, une étude a montré que ce coagulant peut éliminer 38-46% des matières en suspension, 30-37% de la DCO et 74-99% du chrome. En effet, l'efficacité de chaque coagulant dépend du pH et de la concentration d'agent coagulant (Goswami et Mazumder, 2014). En outre, cette technique a plusieurs inconvénients à savoir la forte production des boues et l'augmentation de l'acidité et de la conductivité de l'effluent traité. D'autre part, l'utilisation des biocoagulants et des biofloculants est une nouvelle approche de cette technique afin de réduire l'utilisation massive des produits chimiques et leurs effets néfastes. Selon Aziza et *al.* (2009), le jus de cactus peut être employé comme biofloculant pour réduire le chrome, d'où le pourcentage de rétention du chrome VI était de l'ordre de 98%.

V-1-3 Electrocoagulation

En accordant à la littérature, plusieurs études ont développé le traitement des effluents de tanneries par la technique de l'électrocoagulation, dont ils ont considéré l'électrocoagulation comme une nouvelle alternative de la coagulation chimique (Rao et *al.*, 2001; Min et *al.*, 2004; Costa et *al.*, 2008; Espinoza-Quinones et *al.*, 2009 ; Sundarapandiyan et *al.*, 2010). Cette technique induit à la séparation électrochimique des polluants, d'où elle est basée sur le principe d'anodes solubles. Ces anodes sont souvent en aluminium ou en fer, d'où des cations métalliques (Fe^{3+} ou Al^{3+}) sont générés en imposant un courant électrique entre les anodes. Ces cations métalliques jouent le rôle d'un coagulant afin de déstabiliser les particules en suspension en formant des flocs qui vont précipiter par la suite. Shivayogimath et Kurdekar (2015), ont étudié le traitement des effluents de tannerie par l'électrocoagulation. Durant cette étude, ils ont obtenu un taux d'abattement de la DCO de l'ordre de 91%. Autres chercheurs ont appliqué le même système du traitement pour les effluents de tanneries, ces chercheurs ont obtenu un taux d'abattement de la DCO inférieur à 80%, tandis que le taux

d'abattement des ions sulfure a atteint plus de 91% (Feng et *al.*, 2007 ; Tchamango et *al.*, 2016). Evidemment, cette technique a plusieurs avantages, mais la production d'une quantité élevée des boues et la forte consommation d'énergie sont les principaux inconvénients de cette technique (Al-Shannag et *al.*, 2012).

V-1-4 Oxydation

Le traitement des eaux usées par oxydation est basé sur des réactions électrochimiques entre l'agent oxydant et les polluants en changeant les électrons. Cette technique a pour but de modifier la caractérisation des polluants réfractaires en les rendant biodégradables et insolubles afin de faciliter leur élimination, ou solubles, mais plus ou moins non toxiques. Les oxydants chimiques les plus utilisés sont l'oxygène ou l'aération, le peroxyde d'hydrogène, le chlore, l'ozone, le permanganate de potassium et le chlorure ferrique. Ce système est connu par sa forte élimination des mauvaises odeurs naturelles ou produites lors du processus anaérobique. Par ailleurs, la conjonction de l'ozone avec les rayons ultraviolets ou le peroxyde d'hydrogène produit des radicaux libres qui sont des oxydants puissants, et qui peuvent éliminer une bonne partie de la DCO (Kalra et *al.*, 2011). Les avantages et les inconvénients de ce procédé varient selon l'agent oxydant et le type de polluant (**Tableau 7**).

En accordant à la littérature, plusieurs recherches ont montré l'efficacité de ce procédé pour l'élimination des sulfures, dont le peroxyde d'hydrogène est le plus utilisé. Cet oxydant peut éliminer 85 à 100% des sulfures en utilisant 1,3 à 4,0 mg/L de H_2O_2 pour 1 mg/L des sulfures (Mamamta et Tamama, 1994; Krishnakumar et *al.*, 2005; Jin et *al.*, 2012; Snyder, 2016). En dépit de ces avantages, le peroxyde d'hydrogène a aussi des inconvénients (**Tableau 7**).

Ces dernières décennies, ce procédé a été développé en utilisant la combinaison de deux oxydants chimiques puissants (H_2O_2/Fe^{2+} et H_2O_2/O_3), la photocatalyse (UV), l'oxydation sonochimique ou l'oxydation électrochimique. De ce fait, cette oxydation est appelée oxydation avancée (POA), qui est considérée comme un procédé innovant. Le principe de l'oxydation avancée est basé sur la production des radicaux hydroxyles, qui sont très actifs et réagissent rapidement, d'une façon non sélective, sur les composés organiques et inorganiques (Mezohegyia et *al.*, 2013; Oturan et *al.*, 2015). En 2005, Naumczyk et Rusiniak ont étudié le traitement des effluents de tanneries par coagulation avec le chlorure ferrique suivi par les procédés d'oxydation avancée tels que la photo-oxydation (H_2O_2/UV), l'oxydation homogène (O_3/H_2O_2 et O_3/OH^-), et le photo-fenton. La photo-oxydation a permis une réduction de 93-94% de la DCO, l'oxydation homogène (O_3/OH^-) a réduit 62-64% de l'ammonium, tandis

que le photo-fenton est considéré comme le meilleur processus d'où il était capable d'éliminer 85-88% de la DCO en 30 min seulement. Evidemment, ce procédé avancé a des qualités à savoir les taux d'abattement élevés durant une courte durée et la production minimale des boues. Mais, il a également des inconvénients comme les coûts élevés de fonctionnement et d'investissement, ainsi que l'efficacité de traitement qui est en fonction de la nature et de la concentration de polluant…etc.

Tableau 7 : Avantages et inconvénients des agents d'oxydation (Duranceau et *al.*, 2010)

Oxydant	Avantages	Inconvénients
Oxygène (O_2)	Faibles coûts d'investissement. Procédé simple	Une oxydation incomplète. Production du soufre colloïdal et des polysulfures. Difficile à contrôler et à construire. Augmentation de la turbidité du milieu.
Chlore (Cl_2)	Faibles coûts d'investissement. Procédé facile à contrôler	Oxydation incomplète. Utilisation d'une forte dose. Manque de sécurité. Augmentation de la turbidité du milieu.
Ozone (O_3)	Procédé facile à contrôler Production de l'eau de haute qualité	Procédé coûteux Augmentation de la turbidité du milieu Faible taux d'abattement de sulfure lorsque la concentration initiale est faible (2 mg/L)
Permanganate de potassium ($KMnO_4$)	Procédé facile à contrôler et économique	Exige l'utilisation des filtres pour l'élimination de MnO_2 résiduel. Augmentation de la turbidité du milieu. Utilisation d'une grande quantité du produit. Produit coûteux.
Peroxyde d'hydrogène (H_2O_2)	Procédé facile à contrôler et économique	Oxydation incomplète. Augmentation de la turbidité du milieu. Utilisation d'une grande quantité de produits. Exige un temps de contact long.
Chlorure ferrique ($FeCl_3$)	Oxydant économique et puissant	Ce procédé n'a pas été démontré à échelle pilote pour le traitement de l'eau potable.

V-1-5 Précipitation ou l'insolubilisation chimique

L'insolubilisation chimique ou la précipitation chimique est utilisée pour éliminer les substances organiques biorécalcitrantes, les métaux lourds et l'azote ammoniacal à partir des effluents industriels (Franchi et *al.*, 2016). Par conséquent, certains produits chimiques jouent le rôle des agents précipitant en réagissant avec les ions polluants pour former des précipités insolubles, et qui vont être séparés par filtration ou sédimentation. Ce procédé classique de précipitation chimique est répandu pour le traitement des sulfures. Selon Alvaro (2008) et Aziza (2012), le chlorure ferrique ($FeCl_3$) peut oxyder les ions d'hydroxyde

de sulfure et de les complexer sous forme des sulfures ferreux insolubles (FeS ou FeS_2). En conséquence, ce procédé est avéré efficace pour l'élimination des sulfures à partir des effluents, et de minimiser le rejet du sulfure d'hydrogène dans l'air. Le chlorure ferreux ($FeCl_2$) peut aussi se combiner avec les sulfures dissous afin de former un complexe insoluble du sulfure de fer qui va se précipiter (Witherspoon et *al.*, 2004). Selon les réactions chimiques (1) et (2), le fer ferreux (Fe (II)) précipite les sulfures sous forme du sulfure ferreux (FeS), tandis que le fer ferrique (Fe (III)) peut oxyder les sulfures en soufre élémentaire. Ce dernier peut ensuite se transformer en FeS (Nielsen et *al.*, 2005; Zhang et Yuan, 2009).

$$Fe^{2+} + HS^- \rightarrow FeS + H^+ \ (1)$$

$$2Fe^{3+} + HS^- \rightarrow 2Fe^{2+} + S^0 + H^+ \ (2)$$

En outre, le traitement des effluents de tanneries par ce procédé a pu éliminer 30 à 37 % de la DCO, 38 à 46% des matières en suspension, et 74 à 99% du chrome en appliquant un pH optimal de 7,5 et une concentration optimale d'agent précipitant de 800 mg/L (Khatoon, 2012). Cette étude a montré également que le chlorure ferrique a donné meilleurs résultats que le sulfate d'aluminium. Ce système est considéré comme un procédé efficace et économique. Néanmoins, il a certaines limites notamment la production des boues, la longue durée de décantation et l'augmentation de la salinité de l'effluent traité.

V-1-6 Adsorption

L'adsorption est une technique physique, elle est très réputée pour le traitement des rejets industriels, ainsi elle est connue par sa capacité épuratrice élevée (Malwade et *al.*, 2016). Ce procédé est basé sur l'utilisation d'un matériau qui va adsorber les polluants. Ce support peut être garni dans une colonne (Adsorption en lit fixe) ou peut être utilisé en suspension avec l'effluent (Lit fluidisé).

Le matériau d'adsorption peut être de nature physique (Roches, cendres…) ou d'une nature biologique, voire organique (Fruit, légume, bois, bactéries….). De plus, il peut être utilisé à l'état naturel ou activé. L'activation d'un matériau peut être effectuée avec un processus physique (Pyrolyse, calcination, carbonisation), un processus chimique (Acides), ou les deux. L'activation physique est basée sur l'utilisation des hautes températures (800-1000°C), l'activation chimique nécessite faibles températures avec l'utilisation des produits chimiques tels que les acides. Le matériau peut être aussi activé en deux phases, une première phase avec un agent chimique suivi d'une deuxième phase avec un procédé physique. Les agents chimiques les plus utilisés sont l'hydroxyde de potassium, le bicarbonate de sodium,

l'hydroxyde de sodium, le chlorure de zinc, l'acide sulfurique, et l'acide phosphorique. Pourtant, l'acide phosphorique est utilisé fréquemment par rapport aux autres agents parce qu'il est moins coûteux, ainsi qu'il est récupérable et sa température d'activation est relativement faible (< 600 °C) (Malwade et *al.*, 2016). D'autre part, l'activation par l'hydroxyde de potassium est considérée comme étant la plus efficace (Alvarez-Torrellas et *al.*, 2016). Par ailleurs, l'activation chimique a plusieurs avantages à savoir l'augmentation de la surface spécifique d'échange, la réduction de la teneur en cendre au niveau de l'adsorbant final, et elle augmente aussi la porosité du matériau final (Trachi et *al.*, 2014; Pan et *al.*, 2016).

En outre, le charbon actif est le matériau le plus utilisé pour le traitement des eaux usées à l'échelle internationale. Bien qu'il soit l'adsorbant le plus efficace, son utilisation est limitée à cause de son coût élevé. De ce fait, plusieurs tentatives ont été effectuées pour trouver des adsorbants efficaces et à faible coût, tels que les déchets organiques, les cendres volantes (Zhang et *al.*, 2014), les grignons d'olive (Koçer and Acemioğlu, 2016), et les sciures de bois (Dhorabe et *al.*, 2016). Cependant, la recherche d'un matériau à faible coût, efficace, et qui peut remplacer le charbon actif commercial, donne une valeur de plus à cette méthode et la rend très attractive pour le traitement des effluents.

Selon une étude, le traitement des effluents de tanneries par adsorption en utilisant le charbon actif a donné des taux d'abattement élevés, qui étaient de l'ordre de 97%, 99%, 87%, 99.7% , 71% , et 57% pour les matières en suspension totales , la turbidité, le phosphore total, le chrome, la DCO et la DBO_5 respectivement (Ayoub et *al.*, 2011).

En accordant à la littérature, le principe de l'adsorption est basé sur les forces de liaison entre les ions de l'adsorbant et les ions de l'adsorbat. Par conséquent, la nature des forces impliquées divise l'adsorption en deux types :

- **Adsorption physique ou la physisorption :** Ce type d'adsorption est caractérisé par l'absence d'échange d'électrons entre l'adsorbant et l'adsorbat. Cependant, l'adsorbat est retenu par l'adsorbant par des forces physiques non spécifiques de type Van der Waals, dont des couches multiples peuvent être formées. Ceci nécessite de la chaleur qui est inférieure à 10 kcal/mol pour ce type d'adsorption. Ce dernier est réversible et non spécifique.
- **Adsorption chimique ou la chimisorption :** Concernant ce type d'adsorption, il est appuyé sur l'échange d'électrons entre l'adsorbant et l'adsorbat. Ce processus exige une

énergie élevée par rapport à l'adsorption physique. Cette énergie correspond aux liaisons covalentes éternelles entre les ions de l'adsorbant et les ions de l'adsorbat, d'où les phénomènes d'échange d'ions et de protonation / déprotonation sont les principaux mécanismes. De plus, ce processus est caractérisé par la formation d'une seule couche et un long temps de rétention, tandis que d'autres couches peuvent être retenues par la physisorption (Rivard, 2011).

L'étude des isothermes d'adsorption est essentielle, car elle exprime la capacité statique d'adsorption pour un couple adsorbant/adsorbat en fonction de la concentration du soluté et à une température déterminée. Il existe quatre types principaux des isothermes qui sont **(Figure 9)**:

- L'**isotherme de type S** qui révèle une adsorption coopérative des molécules d'adsorbats.
- L'**isotherme de type L** ou « Type de Langmuir » qui est observée dans le cas d'une adsorption microporeuse progressive.
- L'**isotherme de type H** qui est observée dans le cas d'une forte interaction entre l'adsorbat et la surface du solide.
- L**'isotherme de type C** ou **(**Isotherme linéaire) qui se manifeste lorsque les solutés pénètrent plus facilement dans le solide que dans le solvant (Giles et *al.*, 1960; Sun et Meunier, 2016).

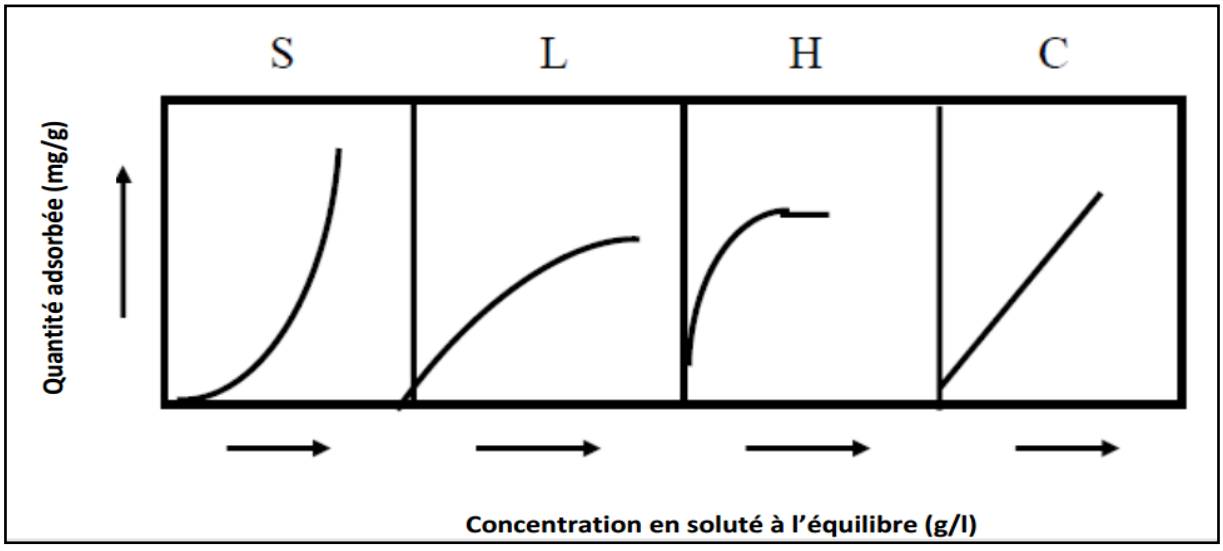


Figure 9 : Principaux types d'isotherme d'adsorption selon Giles et *al.* (1960)

D'une part, plusieurs modèles mathématiques décrivent les mécanismes d'adsorption, dont Langmuir, Freundlich, et Temkin sont les plus utilisés.

- **Modèle de Langmuir :** il indique que l'adsorption est monocouche et sur une surface homogène. C'est le modèle le plus ancien et le plus courant. Une capacité d'adsorption limitée (q_{max}) est retenue par le solide (Bouaziz et *al.*, 2017).
- **Modèle de Freundlich :** Ce modèle empirique est basé sur l'adsorption sur une surface hétérogène, il est satisfaisant aux faibles concentrations (Baccar, 2013).
- **Modèle de Temkin :** Il est caractérisé par un facteur qui tient explicitement en compte les interactions adsorbant-adsorbat (Koçer et Acemioğlu, 2016).

D'autre part, les cinétiques d'adsorption permettent une meilleure compréhension du mécanisme d'adsorption. Le taux d'adsorption est décrit par l'étude de la cinétique d'adsorption. En outre, ce taux permet le contrôle du temps d'équilibre. Bien évidemment, les modèles mathématiques de la cinétique sont nombreux et ils peuvent servir pour l'optimisation des modèles de traitement des effluents. Parmi ces modèles, nous citons pseudo-premier ordre, pseudo-deuxième ordre et Elovich.

V-2 Traitements biologiques

Bien que le rapport DCO/DBO_5 révèle que les traitements physico-chimiques sont les plus adéquats pour les effluents de tanneries en raison de leur charge en matières inorganiques, la littérature a montré que les traitements biologiques sont aussi efficaces et prometteurs pour le traitement de ces effluents (Goswami et Mazumder, 2014). Le traitement biologique des effluents de tanneries repose sur l'utilisation des micro-organismes non spécifiques (Boue activée) (Abou Elmagd et Mahmoud, 2014), des micro-organismes bien sélectionnés (Bio-augmentation) (In-Soo Kim et *al.*, 2013), des algues (Jahan et *al.*, 2014), ou des plantes (Phytoremédiation)(Tiglyene et *al.*, 2008). Ces micro-organismes peuvent être des bactéries, des levures, des champignons…etc.

Le traitement biologique consiste sur l'utilisation des polluants comme source de nutrition et d'énergie en présence ou absence de l'oxygène par ces organismes afin de se multiplier. Ce type de traitement a plusieurs avantages par rapport aux traitements physico-chimiques. Parmi ces qualités, nous citons:

- Installation et exploitation à grande échelle facile et simple.
- Procédé attractif et économique.

- Procédé écologique.
- Efficace pour l'élimination de la matière organique biodégradable, l'azote et le phosphore en particulier.

Malgré ces avantages, ces procédés ont certaines limites d'utilisation telles que la présence des substances toxiques ou non biodégradables, une longue durée pour le traitement, et ils nécessitent un prétraitement physico-chimique.

Par ailleurs, la présence ou l'absence de l'oxygène divise ces traitements biologiques en deux catégories qui sont les traitements aérobies et les traitements anaérobies.

V-2-1 Traitements aérobies

V-2-1-1 Traitement par le procédé des boues activées

C'est le procédé le plus classique et le plus connu depuis le 20^{éme} siècle. II est basé sur le traitement par des micro-organismes en aérobie. Ces micro-organismes sont généralement autotrophes ou hétérotrophes, ils sont composés de plusieurs groupes dont les principaux sont les bactéries (Gram positives et/ou Gram négatives), les champignons, les levures, les protozoaires et les métazoaires. Par conséquent, les boues activées sont constituées des micro-organismes plus des matières organiques ou minérales inertes qui sont regroupés par l'intermédiaire d'une substance mucilagineuse (Troyes, 2002). En effet, ces micro-organismes des boues activées dégradent la matière organique de l'effluent à traiter en dioxyde de carbone, eau, cellules nouvelles et autres produits finaux non toxiques afin d'avoir un effluent traité. La séparation entre l'effluent traité et les boues activées s'effectue au niveau d'un clarificateur ou décanteur. Par ailleurs, plusieurs recherches ont étudié le traitement des effluents de tanneries dans un bassin des boues activées (Ram et *al.*, 1999, Di Iaconi et *al.*, 2002 , Haydar et *al.*, 2007, Abou Elmagd et Mahmoud, 2014). Ces études ont montré que ce procédé aérobie est capable d'éliminer 80-90% de la DBO_5.

Etant donné que ce procédé est très efficace pour la dégradation de la matière organique, il a également des inconvénients notamment la formation de la mousse, l'azote et le phosphore ne sont pas réduits chose qui exige l'ajout d'un autre bassin pour les éliminer, et finalement les coûts élevés d'installation et de fonctionnement.

V-2-1-2 Réacteur séquentiel discontinu

Le réacteur séquentiel discontinu (RSD) est une nouvelle approche pour le traitement des effluents et qui a été bien développée dernièrement. Cette technique a le même principe du

traitement que le procédé précédent, donc elle repose sur le traitement par les boues activées en aérobie. Toutefois, ce procédé diffère de l'autre par l'utilisation d'un seul réacteur pour toutes les étapes du traitement, dont l'élimination de l'azote et du phosphore est incluse. En outre, la séparation de l'effluent traité se fait dans le même réacteur, d'où la bonne séparation est liée à la présence d'une quantité adéquate des bactéries filamenteuses.

De plus, ce système SBR (Sequencial batch reactor) est basé sur le traitement par cycle, dont chaque cycle est composé de quatre phases successives. Ces quatre phases sont:

- **Phase une** qui est la phase d'alimentation, d'où le réacteur va être alimenté par l'effluent à traiter.
- **Phase deux** est la phase d'aération ou encore la phase du traitement. Au niveau de cette phase, l'effluent est mis en contact avec les boues activées en présence de l'oxygène. Durant cette étape, l'effluent sera dégradé par les micro-organismes des boues activées.
- **Phase trois** est la phase de décantation durant laquelle l'effluent traité va être séparé des boues activées.
- **Phase quatre** est la phase de soutirage, d'où l'effluent traité sera soutiré et le nouveau cycle va être commencé.

La performance de ce système dépend de nombreux paramètres à savoir la charge organique volumique, le nombre du cycle de traitement par jour, le taux de l'oxygène dissous, l'indice des boues, l'âge des boues et le temps de la phase de décantation. L'optimisation de ces paramètres conduit à l'obtention des taux d'abattement très élevés.

En 2013, Patil et *al.*, ont montré que le SBR est une technique prometteuse pour le traitement de plusieurs types d'effluents tels que les effluents des industries agroalimentaires, pharmaceutiques, papèteries, textiles, tanneries, chimiques et pétrochimiques, et des lixiviats…etc.

Une étude a été faite pour montrer l'efficacité du système SBR par rapport au procédé classique des boues activées (**Tableau 8**). Selon cette étude, il est avéré que le SBR est le plus performant, dont les taux d'abattement sont très élevés, ainsi que ce système est capable d'éliminer l'azote et le phosphore sans l'ajout d'un autre bassin. Ceci réduit les coûts du fonctionnement et d'investissement de ce système. Par ailleurs, ce système aérobie a montré son efficacité d'élimination de l'azote et notamment les nitrates, dont leur élimination demande généralement des conditions anoxiques. Ceci met en évidence le phénomène de la

dénitrification en aérobie, qui est devenue très attractive selon nombreuses recherches. Ji et *al.* (2015) ont montré que la dénitrification en aérobie est une nouvelle alternative avancée durant ces dernières décennies, ainsi ils ont mis la lumière sur plusieurs bactéries dénitrifiantes en aérobie.

Tableau 8: Taux d'abattement moyens obtenus par le réacteur séquentiel discontinu et le procédé classique des boues activées (CPHEEO, 2010 ; Dohare et Kawale, 2014)

Paramètres	Taux d'abattement (%)	
	Réacteur séquentiel discontinu	Procédé des boues activées
DBO_5	89- 99	85-95
Matières en suspension	85- 97	85-90
Azote total	>75	Non traité
Phosphore	57- 69	Non traité
Coliformes totaux	99	90-96

D'autre part, Faouzi et *al.* (2013) a montré que ce système est capable d'éliminer le chrome à partir d'un effluent de tannerie synthétique. Durant cette étude, les taux d'abattement obtenus ont été de l'ordre de 100%, 100%, 95,6% et 100% pour le chrome total, la DCO, l'azote total et les matières en suspension respectivement, dont ils ont appliqué un cycle par jour et une concentration de 500 mg/L du chrome total. La performance du traitement des effluents de tanneries par le système SBR a été montrée aussi par d'autres chercheurs (Farabegoli et *al.*, 2004, Ganesh et *al.*, 2006).

Ce système a nombreux avantages tels que le faible coût, la courte durée du traitement par rapport au procédé classique, la forte efficacité d'élimination de la matière organique et minérale, la facilité et la simplicité du procédé, la possibilité d'épandage des boues en excès, la limitation des mauvaises odeurs…etc. Malgré tous ces avantages, il a aussi certaines lacunes, dont les plus importantes sont la formation de la mousse et le phénomène de bulking.

V-2-1-3 Bioréacteur à membrane

C'est une nouvelle alternative du procédé classique des boues activées, alors elle repose sur le même principe du traitement des boues activées, mais la séparation solide/liquide se fait au niveau d'une colonne membranaire au lieu d'un clarificateur. En conséquence, cette technique est la combinaison entre un réacteur biologique des boues activées et un procédé membranaire tel que la microfiltration. Il est largement utilisé pour le traitement des effluents industriels à savoir les effluents de tanneries (Mutamim et *al.*, 2012). Par ailleurs, l'utilisation de la membrane filtrante augmente le taux de purification des effluents par rapport au procédé

classique, d'où il est capable d'éliminer des concentrations élevées des matières en suspension, d'azote et du phosphore, ainsi que des bactéries et des virus (Radjenović et *al.*, 2008). Pourtant, le nettoyage ou le renouvellement de la membrane après le colmatage est indispensable, chose qui augmente considérablement le coût du procédé (Ahmed et Lan, 2012).

V-2-1-4 Bio-augmentation

La présence des métaux lourds, d'une concentration élevée des sels, ou d'autres substances toxiques, diminue ou empêche le traitement des effluents par ces procédés biologiques. Cependant, les micro-organismes des boues activées ne peuvent pas s'adapter à ces conditions extrêmes. Ceci nous a permis de mettre la lumière sur une technique biotechnologique qui est la bio-augmentation. Cette technique est basée sur l'ajout d'un consortium ou un micro-organisme puissant aux procédés classiques préalablement cités, afin d'appuyer la dégradation de l'effluent à traiter. Ces micro-organismes ajoutés peuvent être non-spécifique ou hautement spécifique (Souche pure ou un consortium bactérien bien défini).

En outre, l'origine de ces micro-organismes ajoutés distingue trois approches (Semrany, 2014):

- **Bio-augmentation autochtone :** Il indique que le micro-organisme ajouté est isolé à partir du même milieu de contamination (Micro-organisme indigène), puis il est purifié et préparé dans un milieu enrichi pour être ajouté sous forme d'inoculum.
- **Bio-augmentation allochtone :** où le milieu d'isolement est différent du milieu d'enrichissement (Micro-organisme endogène).
- **Bio-augmentation génique :** c'est lorsque le micro-organisme inoculé est modifié génétiquement afin d'avoir certaines fonctions.

Selon Delgado (2009), la bio-augmentation est une technique écologique, économique et très efficace, car elle repose sur l'utilisation des micro-organismes bien sélectionnés pour chaque type d'effluent.

Les effluents de tanneries sont connus par leur taux de salinité élevé, vu une forte utilisation des sels durant le processus du tannage. De ce fait, Lefebvre et *al.* (2005) ont ajouté un inoculum des bactéries halophiles dans le réacteur séquentiel discontinu pour traiter les effluents de tanneries. Malgré l'utilisation d'une forte concentration des sels de 34 g/L, ils ont

obtenu des taux d'abattement très élevés qui sont de 95%, 93%, 96% et 92% respectivement pour la DCO, les ions ortho-phosphate, le NTK et les matières en suspension.

En 2013, In-Soo Kim et *al.*, ont isolé un consortium (BM-S-1) à partir du sol, ensuite ils ont traité les effluents de tanneries par ce consortium en utilisant cette technique de bio-augmentation. Comme résultats, ce consortium a montré une forte capacité épuratrice en raison des rendements obtenus, et qui ont été de 91%, 79%, et 90% respectivement pour la DCO, l'azote total et le phosphore total.

Par ailleurs, *Enterobacter sp*. DU17 a été isolé à partir de l'effluent de tannerie. Cette bactérie a été utilisée pour réduire le chrome hexavalent. En effet, le taux de réduction du Cr(VI) peut atteindre 100% lorsque la concentration du chrome VI initiale est de l'ordre de 100 mg/L, et quand le glucose ou le fructose sont les sources de carbone. Cette forte capacité de réduction du Cr(VI) par *Enterobacter sp*. DU17 a été justifiée par la présence de l'enzyme chrome réductase chez cette bactérie (Rahman et Singh, 2014). Selon Jobby et *al.* (2008), plusieurs genres bactériens ont montré leur capacité de biosorption des métaux lourds tels que le chrome. Ces bactéries peuvent être utilisées pour le traitement des effluents de tanneries par bio-augmentation.

D'autre part, la phytoremédiation est aussi une nouvelle approche pour le traitement des eaux usées, elle repose sur le même principe de la Bio-augmentation, sauf qu'elle est basée sur l'utilisation des plantes au lieu des micro-organismes. Tiglyene et *al.* (2008) ont appliqué la plante *Phragmites australis* pour le traitement des effluents de tanneries. Cette étude a révélé que cette plante peut incorporer 97% du chrome au niveau de ses racines.

V-2-2 Traitements anaérobies

Les traitements anaérobies sont généralement les mêmes que les traitements aérobies, mais en absence d'oxygène. Ils consistent alors sur la dégradation des effluents par des micro-organismes anaérobiques. Bien que ces traitements anaérobies soient moins efficaces en termes d'élimination de la matière organique (DCO et DBO_5), la codigestion anaérobie des effluents produit le biogaz à partir de la matière organique. En effet, la production du biogaz passe par quatre étapes sous l'intervention des bactéries fermentaires, puis des bactéries acido-gènes, suivies par des bactéries acétogènes et des bactéries méthanogènes (Kashyap et *al.*, 2003; Abbasi et *al.*, 2012). Ce biogaz produit contient un mélange de méthane (50–75%), de dioxyde de carbone (30–40%), et quelque trace des autres constituants (Abbasi et *al.*, 2012).

Ces procédés anaérobies peuvent traiter les effluents ayant une forte charge organique facile à biodégrader tels que les effluents des industries agroalimentaires. Selon plusieurs études, les sulfures inhibent le traitement anaérobique, d'où ils empêchent la prolifération des bactéries méthanogènes (Midha et Dey, 2008; Galiana-Aleixandre et *al.*, 2011; Guerrero et *al.*, 2015; Hashem et *al.*, 2016). De ce fait, les traitements anaérobies sont parus inefficaces pour les effluents de tanneries qui sont chargés en sulfures. Néanmoins, une étude a montré que les effluents de tanneries peuvent être dégradés en anaérobie (Mekonnen et *al.*, 2016). Au niveau de cette étude, les effluents de tanneries et la plante *phragmites karka* ont été incubé dans le réacteur séquentiel discontinu en anaérobie en utilisant différentes concentrations de la plante. La codigestion de ce mélange a produit 0,26 L du méthane par un gramme de la DCO éliminé (71%), dont le pourcentage de la plante utilisé est de l'ordre de 25%. Ce taux de biogaz produit a été diminué lorsque le pourcentage de la plante augmente.

Par ailleurs, les bactéries anaérobiques notamment le *Chlorobium* et le *Chromatium* peuvent convertir le sulfure d'hydrogène en soufre. Cependant, ces bactéries peuvent être appliquées pour résoudre le problème du sulfure d'hydrogène au niveau des effluents de tanneries par bio-augmentation.

Par conséquent, ce traitement anaérobie est devenu très attractif en raison de la production des énergies renouvelables, mais son efficacité diminue avec la présence des substances toxiques.

V-3 Traitements couplés

Quels que soient les traitements physico-chimiques ou biologiques des effluents de tanneries, ils ont certaines limites d'utilisation d'où la capacité d'épuration diminue. En raison de la complexifié de ces effluents, un seul procédé physico-chimique ou même biologique est incapable d'éliminer la totalité de la charge polluante, surtout le chrome et les sulfures. De ce fait, plusieurs chercheurs ont combiné deux procédés ou plus afin d'augmenter la purification de ces effluents de tanneries et d'obtenir des effluents qui répondent totalement aux normes de rejet.

En 1997, Reemtsma et Jekel ont traité les effluents de tanneries par combinaison d'un procédé anaérobique avec un procédé aérobie. Ce traitement combiné a donné un taux d'abattement de la DCO de 85%. Les sulfates ont été convertis aux sulfures par des bactéries sulfato-réductrices au niveau du procédé anaérobique. Ceci a réduit la production du biogaz à cause des sulfates et des sulfures. De ce fait, Suthanthararajan et *al.* (2004) ont proposé un

traitement combiné entre un système pour l'élimination des sulfures et le bioréacteur anaérobique. En conséquence, le taux d'abattement des sulfures a atteint 95% et la production du biogaz a été modérée par la suite.

Par ailleurs, Di Iaconi et *al.* (2002) ont couplé le procédé chimique d'oxydation par l'ozone avec le bioréacteur à membrane pour le traitement des effluents de tanneries. Les taux d'abattement ont été 95, 98, et 99,9% pour la DCO, l'ammonium et les matières en suspension totales respectivement. Le couplage de ces deux procédés a produit une faible quantité des boues (0,03 Kg des boues/kg de la DCO éliminé), dont cette valeur a été considérée comme la plus faible.

D'autre part, Naumczyk et Rusiniak (2005) ont combiné la coagulation chimique en utilisant le chlorure ferrique avec les techniques d'oxydation avancés (POA) (photo-oxydation, oxydation homogène et photo-fenton) pour le traitement des effluents de tanneries, d'où le couplage entre la coagulation et le photo-fenton est considéré le meilleur.

Au niveau d'une autre étude, le sulfate d'aluminium et le chlorure ferrique ont été utilisés pour éliminer le carbone organique et le chrome avant le traitement biologique des effluents de tanneries par le SBR. Cette étude a montré que le sulfate d'aluminium est plus efficace que le chlorure ferrique en termes d'élimination de la DCO (Song et William, 2004).

Ensuite, Ayoub et *al.* (2011) ont couplé la coagulation avec l'adsorption sur le charbon actif pour traiter les effluents de tanneries, d'où la chaux a été utilisée comme agent coagulant. Ce traitement combiné a abouti à un abattement de 97% des matières en suspension totales, une réduction de 99% de la couleur et de la turbidité, une élimination de 98% du phosphore total, et un taux d'abattement de 99,7% du chrome. D'autre part, Chen et *al.* (2018) ont étudié le traitement des effluents de tanneries par le couplage entre 3 procédés : 2 bioréacteurs anaérobies, suivis par une oxydation par l'ozone, suivi par une biofiltration. La filtration est effectuée sous aération sur une colonne garnie en céramique et inoculée par des boues activées. L'optimisation de ce système a conduit à la production d'un taux satisfaisant du biogaz et à l'élimination de la DCO, du chrome total, du chrome VI, de l'azote total et des matières en suspension, avec des taux d'abattement qui ont dépassé 94% pour tous ces paramètres mentionnés.

VI- Conclusion

Au niveau de cette partie, une synthèse bibliographique sur la problématique de l'eau, la pollution générée par les tanneries et les impacts nocifs de leurs effluents sur l'environnement

et la santé humaine, a été effectuée. En outre, ces effluents ont été classés comme étant très dangereux en raison de leur charge élevée en chrome et en sulfures. Ceci impose un traitement préalable de ces effluents avant leur rejet dans la nature. Cependant, les différentes techniques étudiées pour le traitement de ces effluents ont été montrées dans cette partie. En effet, chaque technique a des avantages, mais aussi elle a certaines limites d'utilisation, d'où le choix d'un système de traitement est lié aux nombreux critères, à savoir :

- La nature de l'effluent
- La présence des substances toxiques
- Le coût de fonctionnement et d'exploitation
- La performance du traitement désirée

En nous basant sur cette étude, nous avons envisagé d'étudier davantage le traitement des effluents de tannerie par le procédé biologique (SBR), la technique de bio-augmentation et le procédé d'adsorption à cause de leur faible coût et de leur forte capacité épuratrice. De plus, nous avons envisagé de faire un couplage entre ces procédés cités ci-dessus.

Partie II:

Approche méthodologique

La première partie a démontré la toxicité des effluents de tanneries sur la santé humaine et l'environnement. En conséquence, le traitement de ces effluents avant leur rejet dans le milieu est devenu crucial.

De ce fait, l'objectif de cette partie est de mettre en évidence les différents matériels, techniques et méthodes étudiés pour le traitement de ces effluents de tanneries de la ville de Fès. En effet, cette partie comprend cinq chapitres qui sont :

Chapitre I : Caractérisation physico-chimique et microbiologique des effluents de tannerie

Chapitre II : Traitements biologiques des effluents de tannerie

Chapitre III : Traitements physiques des effluents de tannerie

Chapitre IV : Traitements combinés des effluents de tannerie

Chapitre V : Dénitrification en aérobie

Chapitre I:

Caractérisation physico-chimique et microbiologique des effluents de tannerie

I- Introduction

Au Maroc, la ville de Fès est considérée comme la ville d'artisanats, en raison de la grande diversité et le grand nombre des unités artisanales. Les dinanderies et les tanneries sont les principales unités artisanales de cette ville. Les industries modernes de ces unités artisanales se localisent généralement dans les différents secteurs industriels à savoir Doukkarat, Sidi Brahim, Bensouda et Ain Nokbi. Tandis que les unités artisanales traditionnelles sont agglomérées au niveau de l'ancienne médina. Bien que le rejet de ces deux types d'industries artisanales soit chargé en métaux lourds, la pollution générée par les tanneries est considérée énorme par rapport à celle des dinanderies, à cause de la présence des autres substances toxiques telles que les sulfures. En effet, la toxicité des effluents de tanneries est liée au type du procédé de tannage utilisé. D'une part, les tanneries traditionnelles utilisent le tannage végétal qui est basé sur l'utilisation des produits végétaux non toxiques. D'autre part, les tanneries modernes adoptent le tannage au chrome qui est le plus rapide, mais elles génèrent des effluents très toxiques.

En conséquence, l'objectif de ce chapitre est de mettre en évidence la pollution générée par les tanneries modernes. De ce fait, une tannerie moderne a été sélectionnée pour mettre la lumière sur les différentes étapes du procédé de tannage utilisé, les différents produits chimiques utilisés durant chaque étape, et la caractérisation physico-chimique et microbiologique de ses effluents.

II- Généralité sur la tannerie moderne étudiée

II-1 Situation géographique de la tannerie et son procédé du tannage

La tannerie Hanae est parmi les grandes tanneries modernes de la ville de Fès-Maroc. Elle est située dans le quartier industriel Doukkarat (**Figure 10**).



Figure 10 : Situation géographique de la tannerie Hanae

Cette tannerie traite les peaux des bovins, avec une capacité de traitement de 3,5 tonnes par jour. Elle utilise le tannage au chrome pour la transformation des peaux en cuir, dont les différentes étapes du tannage s'effectuent dans des foulons (**Figure 11**).

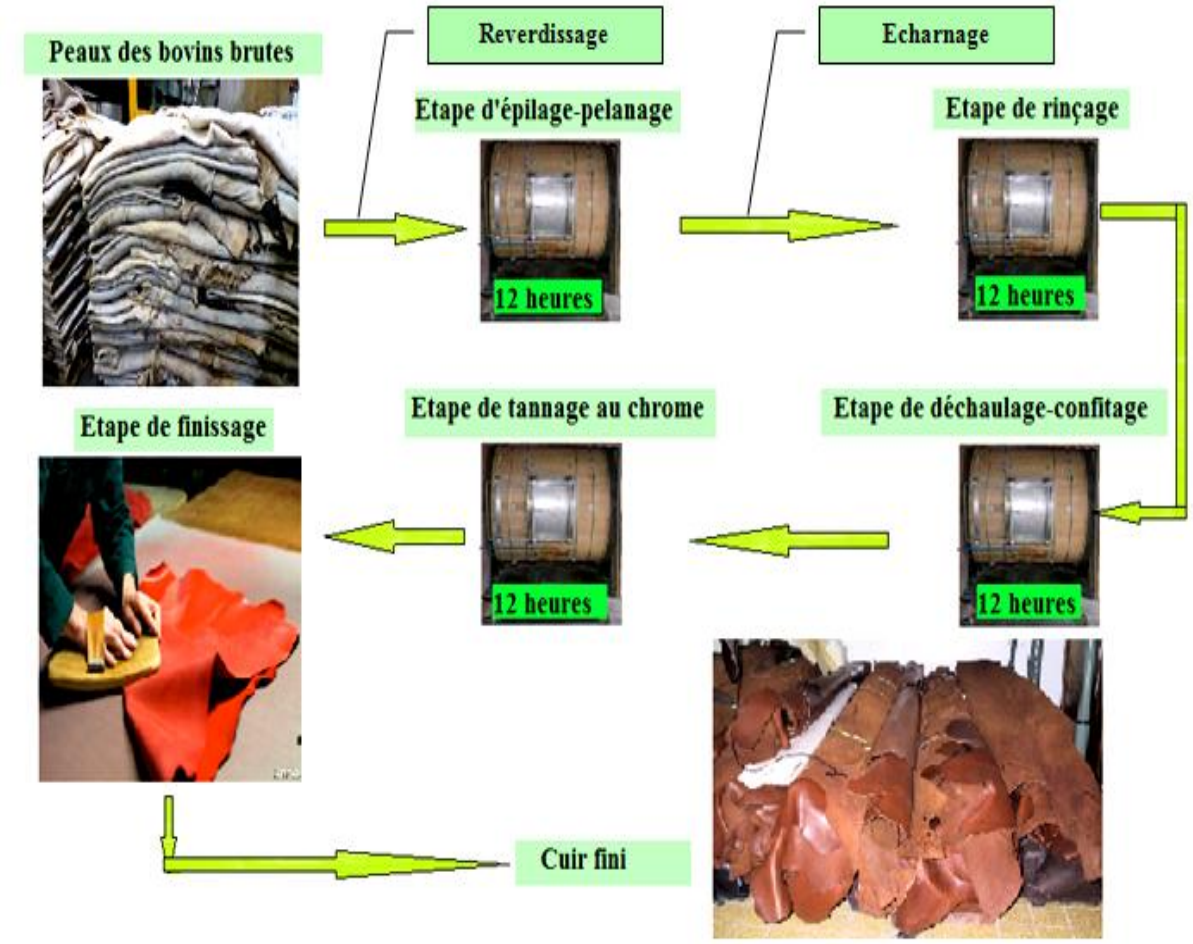


Figure 11 : Procédé de tannage des peaux des bovins adopté par la tannerie Hanae

Le procédé de tannage adopté par cette tannerie passe par plusieurs étapes mécaniques (manuel ou par des machines) et chimiques qui s'effectuent au niveau des foulons. Les étapes principales de ce procédé de tannage sont le reverdissage, l'épilage-pelanage, l'écharnage, le rinçage, le déchaulage-confitage, le tannage au chrome, le retannage et le finissage (**Figure 11**).

La réalisation de ces étapes nécessite des produits chimiques spécifiques pour chaque étape. Une enquête a été faite au sein de cette tannerie afin de déterminer les différents produits chimiques utilisés. Cette enquête a révélé que le traitement d'une tonne des peaux animales consomme environ 680 kg des produits chimiques, dont la majeure partie est utilisée durant les étapes d'épilage-pelanage et de déchaulage-confitage (**Tableau 9**).

Tableau 9 : Produits chimiques utilisés et la quantité d'eau consommée pendant le processus de tannage pour la tannerie étudiée

Opération	Produits utilisés	Quantité (Kg)	Quantité d'eau consommée (m^3)	Quantité d'eau rejetée (m^3)
Préparation	Savon	3	2,5	2
Epilage-pelanage Chaulage, Écharnage	Sulfure de sodium Carbonate de sodium Chaux	42,5 6 20	20	19,5
Déchaulage, Confitage, Dégraissage, Décapage,	Sulfate d'ammonium Métabisulfite de sodium Acide formique, Acide sulfurique Sel, Savon	5 50 56 140		
Tannage	Chrome Bicarbonate de sodium Huile de tannage	100 12,5 6	6,5	5,5
Retannage	Savon Acide formique Bicarbonate de sodium Tanins Huile colorants	0,5 0,5 34 64 73 8		
Finissage	Pigments, Résines, Cires Agents matant, Agents de toucher Laques, diluant	17 11 26	0,02	0,01
Total	**680 Kg de produits chimiques**		**29 m^3**	**27 m^3**

II-2 Rejet liquide

Le traitement d'une tonne des peaux animales consomme aussi une quantité importante des eaux, qui est de l'ordre de 29 m^3. De ce fait, les étapes de travail de rivière exploitent 70% de cette quantité d'eau. En effet, 27 m^3 des eaux sont rejetées, dont ces eaux sont acheminées au collecteur final puis vers Oued Fès sauf celles d'étape du tannage, qui ont transféré à la station de déchromatation.

II-2-1 Echantillonnage et méthode de prélèvement

Afin de caractériser les effluents de cette tannerie, nous avons collecté quatre rejets issus de quatre opérations chimiques principales à savoir : Epilage-peanage (R1), Rinçage (R2), Déchaulage-confitage (R3) et Tannage/retannage (R4) (**Figure 12**).

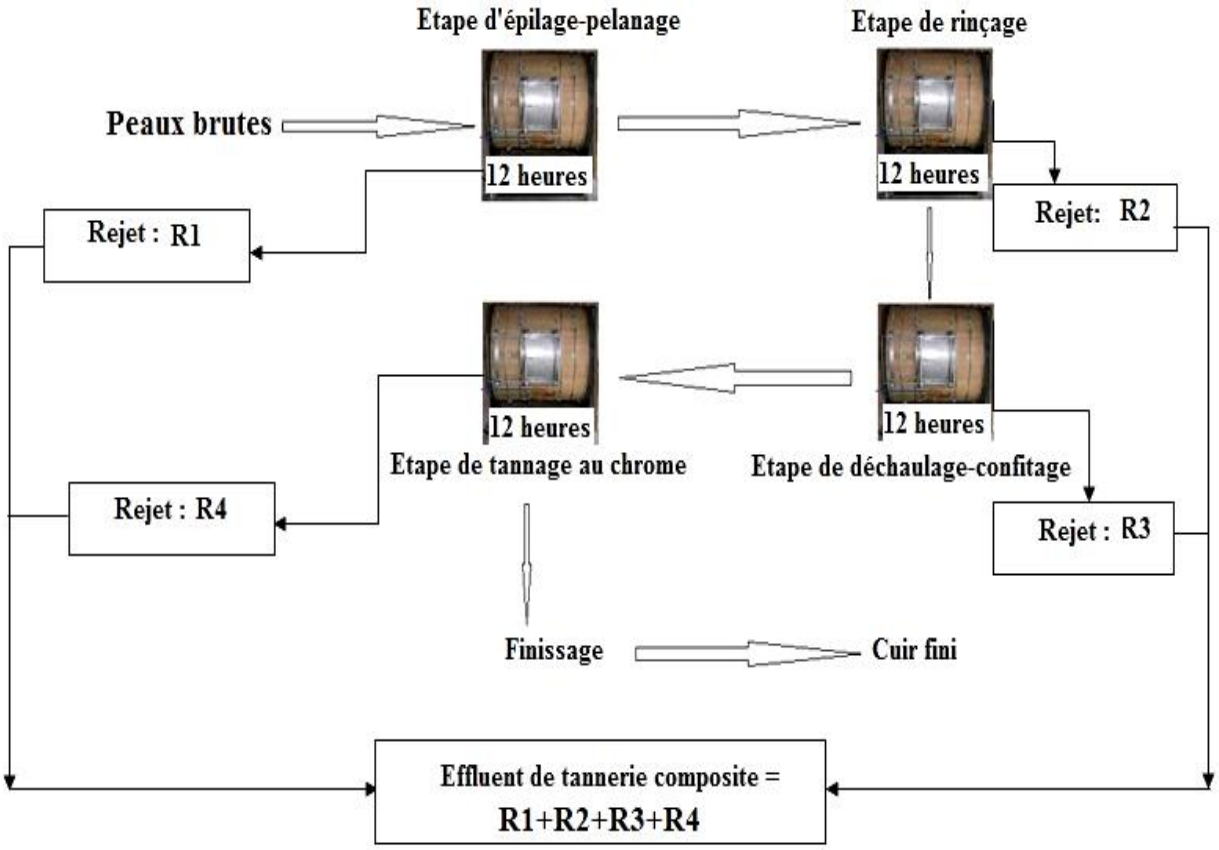


Figure 12 : Rejets liquides de différentes opérations de tannage

Le prélèvement de ces quatre rejets est effectué une seule fois par mois, dont le premier était en Février 2015. Toutefois, ce nombre de prélèvements est augmenté après la période d'Aid El-Adha, d'où nous avons effectué quatre prélèvements par mois pendant 3 mois. Un suivi spatio-temporel a été réalisé durant une année afin d'évaluer la qualité physico-chimique de ces effluents. Ces prélèvements ont été effectués dans les mêmes conditions et à la même heure de la journée.

Par ailleurs, le prélèvement a été effectué dans des flacons neufs en polyéthylène pour la caractérisation physico-chimique et dans des flacons stériles de verre pour la caractérisation microbiologique. Ces quatre rejets ont été acheminés au laboratoire dans une glacière à 4 °C. Au laboratoire, ces quatre rejets ont été mélangés en quantité égale pour avoir un effluent de tannerie composite (**Figure 13**), qui sera caractérisé immédiatement et conservé à 4 °C pour être traité ultérieurement. En effet, la méthode du prélèvement et du stockage est effectuée selon la norme ISO 5667-2 (Rodier, 2009)



Figure 13: Quatre rejets liquides de la tannerie Hanae et leur effluent composite final

III-Caractérisation physico-chimique et microbiologique des effluents de tannerie

III-1 Caractérisation physico-chimique

Des analyses physico-chimiques ont été effectuées afin de caractériser l'effluent composite de tannerie. Ces analyses sont :

III-1-1 pH

Il a été déterminé à l'aide d'un pH-mètre de type Adwa pH-meter, modèle AD1000, Romania.

III-1-2 Température

Elle a été mesurée par un thermomètre à sonde, Pt100, de type WIKA, Allemagne. Elle est exprimée en °C.

III-1-3 Conductivité électrique

Elle a été déterminée par un conductimètre de type WTW modèle LF 318/SET. Elle est exprimée en mS/cm.

III-1-4 Matières en suspension

Les matières en suspension (MES) ont été mesurées selon la méthode décrite par Rodier (Rodier, 2009). Ce dosage est basé sur la centrifugation d'un volume de 20 ml de l'échantillon à 600 tr/min pendant 15 min. Ensuite, le culot a été récupéré dans un creuset et séché dans une étuve à 105 °C durant 24 h.

Les MES sont calculés selon la relation ci-dessous.

$$MES = \frac{\mathrm{m0} - \mathrm{m}}{\mathrm{V}} \times 100$$

Avec : MES (g/L)

m0 : masse du creuset contenant la matière en suspension après séchage (g).

m : masse du creuset vide en (g).

V : volume de la prise d'essai (ml).

III-1-5 Demande chimique en oxygène

La demande chimique d'oxygène (DCO) a été mesurée selon la norme AFNOR T90-101 (Rodier, 2009). Elle est exprimée en mg d'O_2/L. Le principe de ce dosage est basé sur l'oxydation de la matière organique présente dans l'effluent par l'excès du dichromate de potassium ($K_2Cr_2O_7$), en milieu acide et en présence du sulfate d'argent ($AgSO_4$). Le sulfate de mercure (HgSO4) est utilisé pour éviter l'interférence éventuelle des chlorures. A l'aide d'un DCO-mètre de type BINDER COD-meter (model ED 53 # 02-393770, Germany), la minéralisation de l'échantillon plus les réactifs pendant deux heures à 150 °C, donne un complexe coloré en orange. Le dosage de ce complexe est effectué par spectrophotomètre UV du type SELECTA (LIB-030M, Spain) à une longueur d'onde de 585 nm, dont une gamme d'étalonnage de glucose a été réalisée préalablement.

III-1-6 Demande biologique en oxygène

La demande biologique d'oxygène (DBO_5) a été déterminée selon la norme NF EN 1899-1 (Rodier, 2009). Le principe de dosage consiste sur l'incubation de l'effluent dans un DBO-mètre de type OxiTop (Lovibond thermostat cabinet, Germany) durant 5 jours, à l'obscurité et à une température de 20 °C. Elle exprime la quantité de matière organique biodégradable en mesurant la quantité d'oxygène nécessaire à l'oxydation complète de cette matière biodégradable. De ce fait, la DBO_5 est la valeur enregistrée sur l'OxiTop du cinquième jour, elle est exprimée en mg d'O_2/L.

III-1-7 Ammonium

L'ammonium (NH_4^+) est déterminé selon la norme AFNOR T90-012 (Rodier, 2009). Ce dosage est basé sur un dosage colorimétrique par spectrophotomètre UV. En milieu alcalin, les ions ammonium sont mis en jeu avec l'hypochlorite de sodium et le phénol, en présence du catalyseur nitroprussiate de sodium. Cette réaction donne le bleu d'indophénol qui est dosé par le spectrophotomètre à une longueur d'onde de 630 nm.

III-1-8 Nitrates

NO_3^- sont déterminés aussi selon la norme AFNOR T90-012 (Rodier, 2009). Ce dosage est basé aussi sur un dosage colorimétrique par spectrophotomètre UV. Le principe de ce dosage repose sur la réaction entre ces ions nitrates et l'acide sulfosalycilique. Cette réaction aboutit à la formation d'un dérivé qui donne en présence d'ammoniaque une coloration jaune. Ce complexe est susceptible d'un dosage spectrophotométrique à une longueur d'onde de 415 nm.

III-1-9 Ortho-phosphates

Les ions ortho-phosphates (PO_4^{3-}) sont mesurés selon la norme AFNORT90-015 (Rodier, 2009). Le principe de ce dosage consiste sur la formation d'un complexe qui sera réduit par l'acide ascorbique en composé coloré en bleu susceptible d'un dosage colorimétrique par spectrophotomètre à 880 nm. Ce complexe est formé en présence du molybdate d'ammonium, du tartrate double d'antimoine et de potassium, et en milieu acide.

III-1-10 Sulfates

Les ions sulfate (SO_4^{2-}) ont été mesurés selon la norme NFT 90-040 (Rodier, 2009). Ces ions sulfates sont précipités en présence de l'acide chlorhydrique et le sulfate de baryum. Le précipité obtenu est stabilisé à l'aide d'une solution de Tween 20, puis il sera dosé par spectrophotomètre à une longueur d'onde de 650 nm.

III-1-11 Sulfures

Les ions sulfure (S^{2-}) ont été déterminés selon la norme NF T 60-203 (Rodier, 2009). Ce dosage est basé sur un dosage iodométrique indirecte. En effet, ce dosage fait appel au couple redox d'iode (I_2/I^-) pour doser les ions sulfure. L'excès de di-iode formé sera dosé par le thiosulfate de sodium.

III-1-12 Azote total kjeldahl

L'azote total kjeldahl (NTK) a été mesuré selon la norme AFNOR T90-110 (Rodier, 2009). Le dosage passe par trois étapes : Premièrement, la minéralisation en présence de l'acide sulfurique et le catalyseur sulfate de cuivre à une haute température de 400 °C. Ensuite, l'échantillon minéralisé sera distillé en présence d'hydroxyde de sodium. Finalement, l'ammoniaque sera dosée par titrimétrie à l'aide de l'acide chlorhydrique.

III-1-13 Métaux lourds

Les métaux lourds ont été analysés à la cité d'innovation de Fès, par la spectrométrie à plasma à couplage inductif (ICP) à l'aide d'une spectroscopie de type Horiba Jobin Yvon. Les principaux métaux lourds analysés sont : le chrome total (Cr), le Fer (Fe), l'aluminium (Al) et le Cadmium (Cd).

Le chrome hexavalent (Cr(VI)) a été mesuré selon la norme AFNOR NF T 90-043. Ce dosage est un dosage colorimétrique par spectrophotomètre. Les ions du chrome VI sont mis en jeu avec le diphényle-carbazide en milieu acide. Ceci donne un complexe susceptible d'être dosé par spectrophotomètre à une longueur d'onde de 540 nm.

Les formes azotées, les ortho-phosphates, les sulfates, les sulfures et les métaux lourds sont exprimés en mg/L.

III-2 Caractérisation microbiologique

Des analyses microbiologiques ont été effectuées immédiatement après le prélèvement selon la méthode décrite par Rodier (Rodier, 2009). **Le tableau 10** montre les germes recherchés, les milieux de culture utilisés et les conditions d'incubation.

Tableau 10 : Germes recherchés et les milieux de culture utilisés pour la caractérisation microbiologique des effluents de tannerie

Germes	Milieu de culture utilisé	Temps et température d'incubation
Flore mésophile aérobie totale (FMAT)	LB	24 heures à 30°C
Streptocoques fécaux	Slanetz	24 heures à 37°C
Coliformes totaux (CT)	DL	24 heures à 37°C
Coliformes fécaux (CF)	EMB	24 heures à 44°C
Staphylocoques	Chapman-mannitol	24 heures à 37°C
Levures	YPG solide + ampicilline (50 µg/ml) et de chloramphénicol (25 µg/ml)	30°C pendant 2 à 5 jours
Champignons	Extrait de malt solide + chloramphénicol (25 µg/ml)	30°C pendant 3 à 7 jours

* L'addition des antibiotiques dans les milieux YPG et Extrait de malt est faite pour inhiber la croissance bactérienne.

La charge microbienne de chaque germe est calculée selon la relation suivante :

$$Nombre\ de\ germe\ (UFC) = \frac{\text{Nombre de colonies obtenues} \times \text{Facteur de la dilution}}{\text{Volume de l'échantillion étalé(ml)}}$$

L'utilisation de cette relation consiste sur l'obtention d'un nombre significatif des colonies qui est compris entre 30 et 300.

IV- Analyse statistique

Après la caractérisation physico-chimique et microbiologique de l'effluent composite de tannerie, une corrélation statistique entre ces paramètres a été effectuée en utilisant le test statistique 'le coefficient de corrélation de Pearson' à l'aide du logiciel SPSS.

Ce test permet la détermination de la relation ou la corrélation entre deux variables quantitatives (X et Y). Puisque ce coefficient (*P*) varie dans l'intervalle [-1,1], nous distinguons alors deux types de corrélation :

- Une corrélation positive : lorsque $P > 0$, une des variables est une fonction croissante de l'autre. Les deux variables sont corrélées fortement lorsque *P* proche de 1, et vice-versa.
- Une corrélation négative : lorsque $P < 0$, une des variables est une fonction décroissante de l'autre.
- Une corrélation nulle : $P = 0$, Il n'y a pas une corrélation ou relation entre ces deux variables.

V- Conclusion

Au niveau de ce chapitre, nous avons défini notre zone d'étude et la méthode de prélèvement et de stockage de notre effluent de tannerie. De plus, nous avons défini l'ensemble des analyses physico-chimiques et microbiologiques effectuées, afin de caractériser cet effluent de tannerie et de mettre la lumière sur les points noirs de cet effluent. Un suivi spatio-temporel de ces paramètres sera aussi réalisé pour voir la variation de ces paramètres en fonction du temps. Finalement, une corrélation entre les paramètres physico-chimiques et microbiologiques sera faite afin de montrer la relation entre eux.

Chapitre II :

Traitements biologiques des effluents de tannerie

I- Introduction

Les rejets des tanneries; situées au quartier industriel Doukkarat ; sont collectés puis déversés directement à Oued Fès sauf les rejets chromés. Ces derniers sont acheminés à la station de déchromatation. Toutefois, cette station n'est plus fonctionnaire depuis 2015 en raison du débit élevé des effluents générés qui dépasse la capacité épuratrice de la station. D'autre part, les tanneries situées à Ain Nokbi rejettent leurs effluents directement à Oued Tghat (**Figure 7**). Ces rejets ont été parmi les problématiques du fonctionnement de la station d'épuration des eaux usées de la ville de Fès. De ce fait, ces effluents représentent un risque majeur pour cette ville. En conséquence, le traitement de ces effluents est indispensable.

Au niveau de ce chapitre, nous avons étudié le traitement de l'effluent de tannerie Hanae par des procédés biologiques à savoir le réacteur séquentiel discontinu et la bio-augmentation. Le choix de ces deux techniques est basé sur la haute performance de ces deux procédés, ainsi que leurs faibles coûts d'exploitation et de fonctionnement.

II- Réacteur séquentiel discontinu (SBR)

Ce procédé est une nouvelle alternative du procédé classique des boues activées, il est simple, économique et très performant. De plus, Il est bien développé dernièrement. Le traitement s'effectue dans un seul réacteur, d'où toutes les étapes de traitement ont lieu, y compris l'élimination de l'azote et du phosphore.

II-1 Principe du traitement

Le traitement par le SBR est basé sur le traitement par les boues activées en aérobie. Il est aussi basé sur le traitement en fonction du temps (Cycle). Chaque cycle de traitement se compose de quatre phases (**Figure 14**) :

- La phase d'alimentation : durant laquelle le réacteur est alimenté par notre effluent de tannerie. Cette étape dure plus ou moins quatre minutes. L'aération et l'agitation sont absentes durant cette phase. Wilderer et *al.* (2001) ont démontré qu'une alimentation rapide favorise la croissance d'une biomasse qui va induire à une meilleure décantation.
- La phase de traitement : c'est la phase de contact entre l'effluent et les boues activées sous aération. Elle nécessite une longue durée par rapport aux autres phases.
- La phase de décantation : La séparation entre l'effluent de tannerie traité et les boues activées a lieu durant cette étape. Cette étape dure généralement 1h30.

- La phase de soutirage : pendant cette étape, l'effluent de tannerie traité sera soutiré. Elle dure plus ou moins quatre minutes. Ainsi, l'excès des boues sera soutiré aussi durant cette étape.

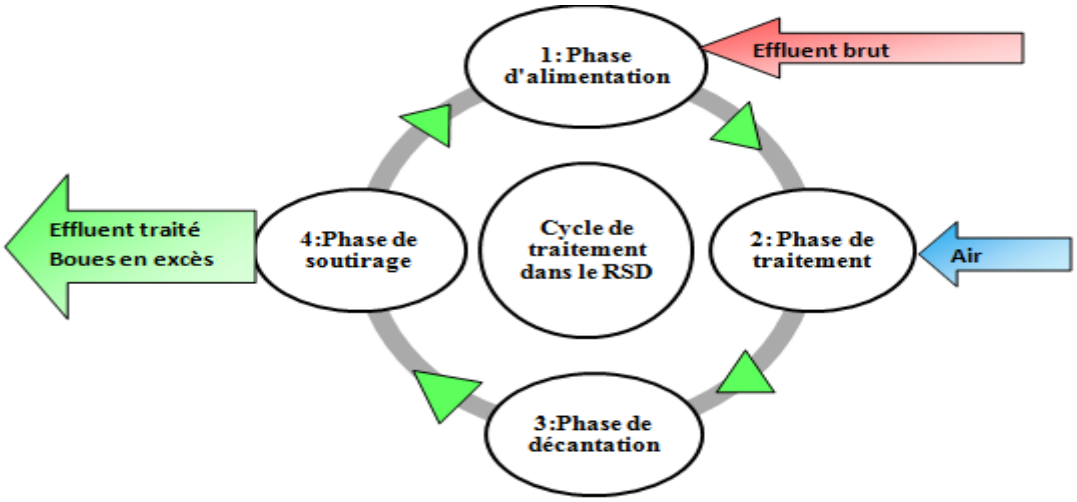


Figure 14: Principe du traitement par le SBR

II-2 Description du SBR à l'échelle laboratoire

Le procédé SBR est en verre pyrex et il a une capacité totale de 4 litres, dont trois litres sont le volume utilisé. L'alimentation et le soutirage ont été maintenus à l'aide des tubes en plastique insérés au réacteur et liés aux pompes péristaltiques de type 7554-95 Master flex L/S. L'aération a été faite par un compresseur de l'air de type snorkels TÜBAS FH 255-2050C. Tandis que l'agitation a été assurée par un agitateur magnétique (**Figures 15** et **16**). Les phases d'alimentation et de soutirage ont été faites d'une manière automatique, dont chaque phase est assurée par des programmateurs.

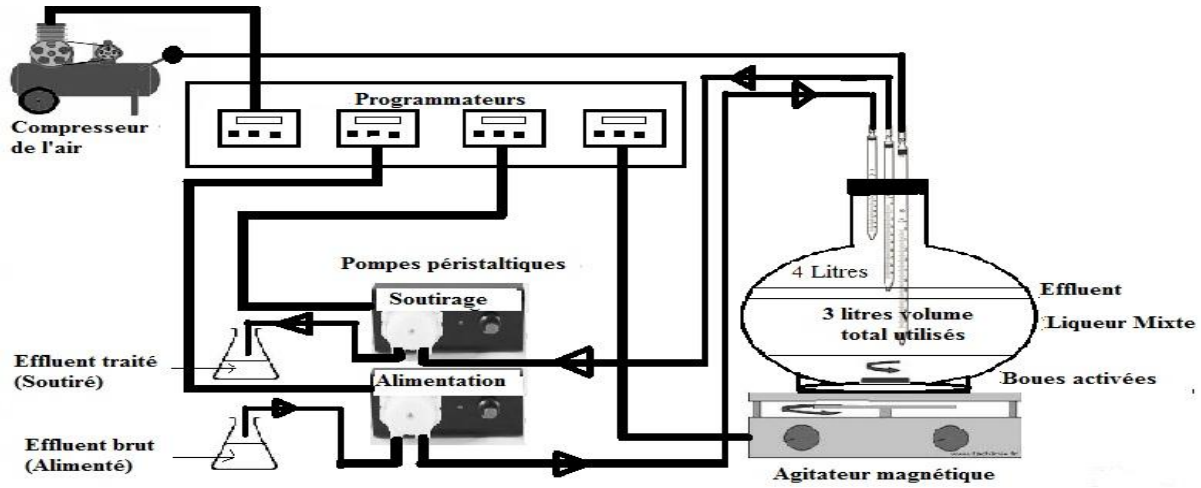


Figure 15 : Schéma illustratif du fonctionnement du SBR

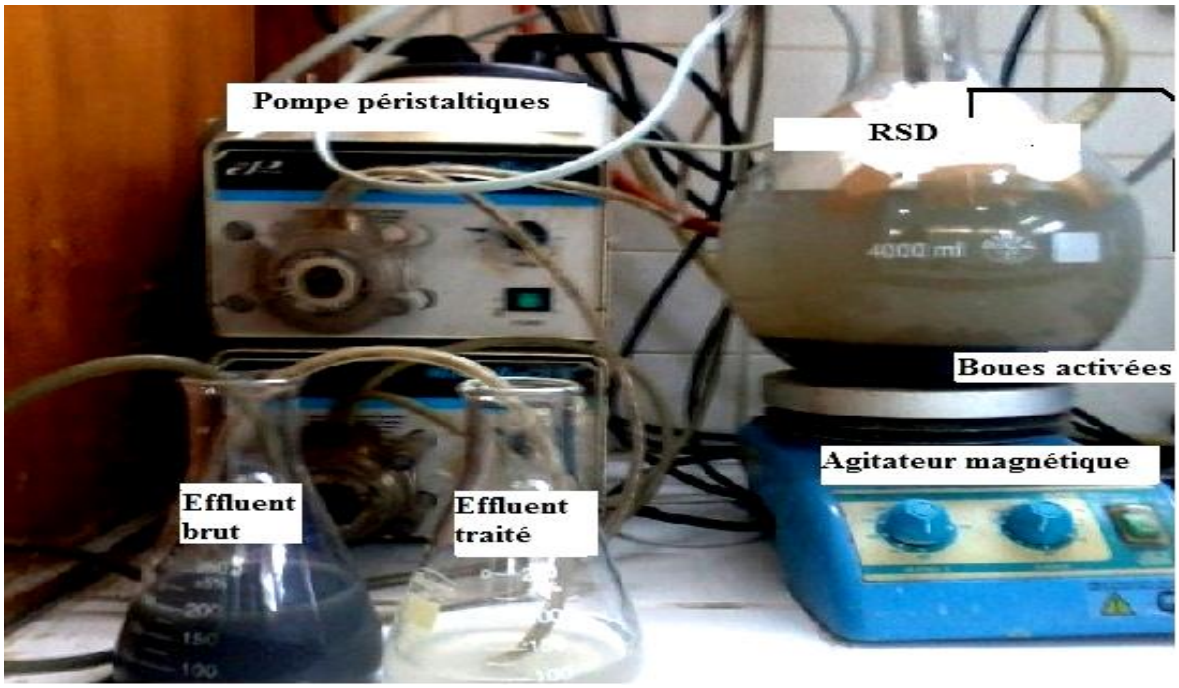


Figure 16 : Photo du SBR à l'échelle du laboratoire

II-3 Optimisation du traitement par le SBR

Ce procédé est influencé par plusieurs paramètres à savoir la charge organique volumique, le nombre des cycles par jour, la durée de décantation et l'âge des boues. Concernant les deux derniers facteurs (La durée de décantation et l'âge des boues), plusieurs études ont montré que 1h30 est la bonne durée pour la décantation et 30 jours sont le meilleur âge des boues (Laidi, 2017 ; Faouzi, 2013). De ce fait, nous avons opté pour ces valeurs. Quant à la charge organique volumique et le nombre de cycles, nous avons choisi d'étudier deux charges organiques volumiques (une forte et une moyenne) avec un cycle par jour, et une faible charge organique volumique avec deux cycles par jour, afin d'augmenter le volume de l'effluent traité par jour (**Tableau 11**).

Tableau 11 : Caractéristiques des paramètres de fonctionnement du SBR

	Moyenne charge	Forte charge	Faible charge
Charge volumique (Kg de DCO/Jour/m^3)	0,7	1,5	0,3
Débit (ml)	100	200	50 / Cycle
Volume de la liqueur mixte (L)	2,3	2,2	2,35
Volume des boues activées (ml)	600	600	600
Volume utile (L)	3	3	3
Nombre de cycle par jour	1	1	2

Les boues activées utilisées sont les déchets solides qui ont été amenées de la station d'épuration de la ville de Fès. Notre but était la valorisation de ces déchets en les utilisant comme inoculum dans notre réacteur. Ces déchets solides ont été collectés et transportés au laboratoire. Ensuite, elles ont été agitées sous aération. Puis, l'acétate de sodium, le sulfate d'ammonium et le dihydrogénophosphate ont été ajoutés comme source de carbone, d'azote et de phosphore selon le rapport C/N/P, afin d'avoir une bonne biomasse (MES = 3 g/L). Avant le démarrage du traitement, ces boues ont été mises en contact avec notre effluent de tannerie pour une bonne adaptation pendant une semaine. Par ailleurs, le traitement a duré deux mois pour chaque charge organique volumique étudiée.

II-4 Méthodes d'analyse

II-4-1 Suivi du SBR

Des analyses physico-chimiques ont été effectuées quotidiennement durant toute la période du traitement, pour assurer le bon fonctionnement de notre réacteur. Ces analyses sont :

- Aspect microscopique : il a été mis en évidence à l'aide d'un frottis sec réalisé à partir de la boue activée.
- pH : il a été ajusté par l'ajout de l'acide sulfurique (0,1N) ou l'hydroxyde de sodium (0,1N) afin de garder un pH optimum pour la croissance microbienne (Méthodes d'analyse : Voir le premier chapitre).
- MES : Le suivi du développement de la biomasse a été déterminé par la mesure des MES de la liqueur mixte (Méthodes d'analyse : voir le premier chapitre).
- L'oxygène dissous (O_2) : Afin de s'assurer de la bonne aération, l'oxygène dissous a été mesuré à l'aide d'un oxymètre de type HI 9146. Il est exprimé en mg d'O_2/ml.
- Indice de Mohlman (IM) ou indice des boues (IB) : Ce test consiste sur la décantation d'un litre de la liqueur mixte dans une éprouvette graduée pendant 30 min. L'IM est calculé selon la relation suivante :

$$IB = \frac{\text{Volume des boues décanté (ml)}}{\text{MES de la liqueur mixte (g)}}$$

- Vitesse de décantation : C'est le volume des boues décanté par rapport à un litre de la liqueur mixte pendant 30 min. Elle est exprimée en ml/L.

- Soutirage des boues an excès : Nous avons travaillé avec un âge des boues de 30 jours. Afin d'ajuster cet âge, nous avons procédé à un soutirage des boues en excès en nous basant sur la formule suivante :

$$Volume\ à\ soutirer = \frac{\text{Volume des boues dans le réacteur (L)}}{\text{Age des boues (j)}}$$

II-4-2 Suivi de la performance du traitement par le SBR

Afin de déterminer l'efficacité du traitement des effluents de tannerie par le procédé SBR, des analyses physico-chimiques et microbiologiques ont été effectuées au début et à la fin de chaque cycle du traitement. Les analyses physico-chimiques ont été: Le pH, la CE, les MES, la DCO, la DBO_5, le NTK, NH_4^+, les NO_3^-, les S^{2-}, les PO_4^{3-}, les SO_4^{2-}, les métaux lourds et la décoloration. Tandis que les analyses microbiologiques ont été FMAT, C. Totaux, C. Fécaux, S. Fécaux, Staphylocoques, levures et champignons. Ensuite, le taux d'abattement de chaque paramètre est calculé selon la relation suivante :

$$Taux\ d'abattement(\%) = \frac{(\mathrm{Ci} - \mathrm{Ce})}{\mathrm{Ci}} \times 100$$

D'où :

Ci : La concentration au début du cycle de traitement (mg/L)

Ce : La concentration à la fin du cycle de traitement (mg/L)

D'autre part, le taux de décoloration a été aussi calculé en mesurant la densité optique de l'effluent de tannerie avant et après traitement par spectrophotomètre à une longueur d'onde de 436 nm. Cette longueur d'onde a été déterminée par un balayage spectral en utilisant le spectrophotomètre UV. En outre, elle est comparable à celle trouvée par Aboulhassan et *al.* (2008) et Tchamango et *al.* (2016). Le taux de décoloration est calculé selon la relation suivante :

$$Taux\ de\ décoloration\ (\%) = \frac{(\mathrm{DOi} - \mathrm{DOe})}{\mathrm{DOi}} \times 100$$

DOi : La densité optique de l'effluent brut

DOe : La densité optique de l'effluent traité

II-4-3 Analyse de variance (ANOVA)

Le test de variance ANOVA est très répandu pour comparer plus de deux moyennes. Il existe plusieurs types notamment ANOVA à un facteur (ANOVA one-way), ANOVA à deux facteurs (ANOVA two-way) et ANOVA à multi-facteurs. Ces types dépendent du nombre de facteurs ou variables, dont les moyennes comparées sont relatives aux différentes modalités

de ces variables ou facteurs. Ce test est basé sur le seuil de significatif α (En principe α = 0,05), la probabilité calculée *P* et les deux hypothèses H0 et H1.

Ces deux hypothèses reposent sur le principe suivant :

- H0 : ou l'hypothèse nulle est une hypothèse statistique qui indique que les moyennes comparées sont identiques, et il n'y a pas une différence significative entre les paramètres.
- H1 : ou l'hypothèse alternative indique que les moyennes comparées ne sont pas identiques statistiquement et affirme l'existence d'un paramètre ou plus qui est différent.

D'autre part, selon la grandeur critique de la probabilité *P*, nous distinguons (Boukhoubza et *al.*, 2008) :

- *P > 0,05 :* L'hypothèse nulle H0 est acceptée
- P < 0,05 : L'hypothèse alternative H1 est acceptée, d'où :
  - 0,01 < *P* < 0,05 : Test significatif, souvent symbolisé par *
  - 0,001 < *P* < 0,01 : Test très significatif, souvent symbolisé par **
  - 0,0001 < *P* < 0,001 : Test hautement significatif, souvent symbolisé par ***

Cependant, ce test statistique ANOVA à un facteur a été fait pour montrer l'effet de la charge organique volumique sur la performance du traitement des effluents de tannerie par le SBR.

III-Bio-augmentation

III-1 Principe du procédé

Le principe de cette technique repose sur l'ajout des micro-organismes performants et qui résistent à la toxicité des effluents, particulièrement les métaux lourds (Voir la partie de la Bio-augmentation au niveau de la première partie), afin d'augmenter le taux de purification des effluents de tannerie. Le chrome présent dans les effluents de tannerie peut diminuer l'efficacité des traitements biologiques tels que le SBR, dont il inhibe la croissance microbienne. En effet, Jobby et *al.* (2008) ont montré l'existence de plusieurs souches microbiennes qui résistent au chrome. De ce fait, notre objectif était de mettre en évidence la capacité de résistance au chrome par certaines espèces bactériennes qui n'a pas été montrée précédemment.

III-2 Isolement et purification des souches

L'isolement des souches a été effectué à partir de l'effluent de tannerie composite prélevé de la tannerie Hanae, en utilisant le milieu de culture Luria-Bertani (LB).

Après l'isolement, une purification des colonies obtenues a été effectuée en utilisant le milieu LB également. Après la purification des souches, des pré-cultures ou des inocula ont été réalisés en ensemençant le milieu LB liquide avec les colonies purifiées. Une pré-culture d'une culture mixte a été aussi préparée en mélangeant les pré-cultures des souches isolées à quantité égale.

III-3 Identification morphologique, microscopique et phénotypique

III-3-1 Identification morphologique

Une identification morphologique des colonies obtenues a été faite pour déterminer leur aspect et leur forme morphologique sur le milieu de culture.

III-3-2 Identification microscopique et phénotypique

Une coloration de Gram a été réalisée pour les colonies obtenues afin de déterminer leur phénotype. De ce fait, un frottis bactérien sec a été préparé à partir de chaque colonie, puis ce frottis a été trempé successivement dans les colorants suivants:

- Le Crystal violet: pendant une minute
- Le Lugol : pendant une minute
- L'alcool à 95° : pendant trente secondes
- La safranine: dix secondes

Alors, une coloration violette désigne que la bactérie est Gram positive, tandis que la coloration rose indique que la bactérie est Gram négative.

III-4 Identification moléculaire des souches isolées

Une extraction d'ADN, suivie par une PCR en amplifiant le gène ARN16s et un séquençage d'ADN amplifié, ont été effectués dans le laboratoire du Centre National des Recherches Scientifiques et Techniques (CNRST), afin d'identifier les souches isolées. En conséquence, les séquences obtenues ont été analysées dans la base de données en utilisant le logiciel BLASTn.

III-4-1 Extraction de l'ADN

L'extraction d'ADN a été faite à partir des pré-cultures de ces trois souches bactériennes par le Kit de la plate forme « Genomic DNA purification Kit » de Thermo Fisher selon le protocole du kit.

III-4-2 Réaction de la PCR

La PCR a été faite pour les échantillons d'ADN afin d'obtenir un amplicon de 1500 bp selon le protocole suivant, et en utilisant les amorces universelles FD1 (5' AGAGTTTGATCCTGGCTCAG 3') et RP2 (5' ACGGCTACCTTGTTACGACTT 3') (**Tableau 12**).

Tableau 12 : Produits utilisés pour la PCR par tube

Réactifs (MyTaq DNA polymerase kit de Bioline)	**Quantité pour 1 tube**
5x buffer	**5 µl**
FD1 (100 µM) RP2 (100 µM)	**0,125 µl** **0,125 µl**
Taq DNA polymerase (5 µg/ul)	**0,2 unité enzymatique**
ADN	**130 ng**
H_2O	**QSP Vt = 25 µl**

Programme PCR : 95°C pendant 1 min ; (95 °C pendant 15 s ; 52 °C durant 20 s ; 72 °C pendant 15 s) 35 x (Fois) ; 72 °C, 3min. Appareil : Thermocycleur « Verity » d'ABI.

III-4-3 Immigration sur gel d'agarose

L'électrophorèse a été effectuée pour les produits PCR par la migration de ces derniers sur un gel d'agarose à 1% en présence d'un marqueur de poids moléculaire de 1kb.

III-4-4 Séquençage

Le séquençage des gènes a été effectué par la méthode Sanger en utilisant le séquenceur capillaire ABI 3130xL.

III-5 Test de bio-augmentation

En appliquant le mode batch, un volume des inocula préparés a été ajouté sur un volume d'effluent de tannerie dans des erlens de 200 ml, afin d'avoir un volume utile de 100 ml et une concentration déterminée. L'incubation a été effectuée durant 30 h, sous une agitation de 150 rpm et une température de l'ordre de 37 °C. Un témoin négatif (T) a été incubé sous les mêmes conditions, mais sans pré-culture, afin de montrer l'efficacité de nos souches isolées. Par ailleurs, les concentrations bactériennes étudiées ont été 2%, 4% et 6% (V/V) pour chaque souche ainsi que le consortium (C) (**Figure 17**).



Figure 17 : Procédé de bio-augmentation à l'échelle laboratoire

III-6 Méthodes d'analyse

III-6-1 Analyses physico-chimiques

Pendant l'incubation, des prélèvements ont été effectués au fur et à mesure, suivis d'une centrifugation à 7000 tr/min pendant 10 min. Le surnageant est récupéré pour déterminer la DCO, le chrome IV (Cr(VI)) et le chrome total (Cr(T)) (Méthodes d'analyse : voir le premier chapitre). Le suivi de la croissance bactérienne a été effectué par la mesure de la densité optique (DO) avant la centrifugation des échantillons prélevés à une longueur d'onde ʎ de 600 nm. D'autre part, la performance de cette technique a été déterminée par le calcul des taux d'abattement de chaque paramètre.

III-6-2 Analyse statistique

Les tests ANOVA à un facteur et ANOVA à deux facteurs ont été effectués pour étudier l'effet ou l'impact de la souche, du consortium et leur concentration sur l'abattement de la DCO, du chrome total et du chrome hexavalent. Le t-test a été aussi réalisé lorsque l'hypothèse alternative (H1) est acceptée, afin de déterminer le paramètre différent.

IV- Conclusion

Deux techniques biologiques, économiques, écologiques et performantes seront étudiées pour le traitement des effluents de tannerie. Ces techniques ont été le réacteur séquentiel discontinu et la bio-augmentation. En conséquence, ce chapitre a décrit le principe, le procédé à l'échelle du laboratoire et les méthodes d'analyse utilisées pour chaque technique.

Chapitre III :

Traitements physiques des effluents de tannerie

I- Introduction

Les effluents de tanneries sont riches en matière inorganique à savoir le chrome. De plus, des études ont montré que le rapport DBO_5 / DCO est largement inférieur à 0,2. Ceci indique que les traitements physico-chimiques sont les plus adéquats pour le traitement de ces effluents.

L'adsorption est une technique très prometteuse et innovante pour le traitement des effluents de tanneries. Cette technique a plusieurs avantages, particulièrement la simplicité du procédé et l'absence des produits chimiques (Voir la première partie). Cette dernière devient plus attractive et économique si le matériau utilisé n'est pas coûteux et ayant une haute capacité épuratrice comme celle du charbon actif commercialisé.

D'autre part, les cendres volantes sont des déchets des centrales thermiques de Jorf Lasfar situées près de la ville d'EL Jadida. La société de Jorf Lasfar Electric Company (JLEC) utilise le charbon pour produire l'électricité. De ce fait, la combustion du charbon engendre la libération de grandes quantités des cendres volantes. Cette quantité est estimée à 600 000 tonnes de cendres par an, d'où 80% sont des cendres volantes (El Fadel, 2013).

Par conséquent, notre objectif principal de ce chapitre était le traitement des effluents de tannerie par adsorption, où les cendres volantes comme matériau seront utilisées comme matériau d'adsorption. En effet, ces cendres ont été déjà utilisées pour le traitement des lixiviats et des effluents de dinanderie. Cependant, au niveau de cette présente étude, nous allons les étudier en les appliquant dans deux types d'adsorption, à savoir l'adsorption en lit fluidisé et l'adsorption en lit fixe. Ces deux techniques seront modélisées par la suite.

II- Caractérisation des cendres volantes

II-1 Echantillonnage et aspect morphologique des cendres volantes

Au niveau de la société JLEC de Jorf Lasfar, les cendres volantes (CV) sont libérées avec la fumée issue de la combustion du charbon. Ensuite, elles sont captées par des dépoussiéreurs électrostatiques, puis elles sont stockées dans des silos de stockage. En conséquence, les cendres volantes ont été collectées à partir de ces silos de stockage de cette société.

En effet, ces cendres volantes ont l'aspect des poudres de la farine, mais avec une coloration généralement grise (**Figure 18**). Sous microscope optique, elles ont une forme plus ou moins sphérique et apparaissent comme des grains brillants.



Figure 18 : Cendres volantes issues des centrales thermiques de Jorf Lasfar

II-2 Microscope électronique à balayage

Afin d'étudier la texture et la granulométrie des cendres volantes, une observation microscopique par le microscope électronique à balayage a été faite. Cette analyse a été effectuée à la cité d'innovation de Fès.

II-3 Surface spécifique

La surface spécifique des cendres volantes a été effectuée à l'aide d'un porosi-mètre multi gaz du type ASAP 2010 M (Micrométritics). Elle est basée sur la méthode de Brunauer, Emmett et Teller (BET) (Brunauer et *al.*, 1938). Cette méthode repose sur la sorption physique de l'azote gazeux N_2 sur les cendres volantes à une température de 77 K. Avant la mesure de la surface spécifique, un dégazage de l'échantillon a été effectué à 300 °C durant une nuit. Le calcul de la surface spécifique est basé sur la masse utilisée des cendres volantes, la masse des cendres volantes après dégazage et la pression appliquée par le système.

Cette analyse a été réalisée au laboratoire du département d'ingénierie industrielle à l'université de Padoue en Italie.

II-4 Point de charge zéro

Le pH du Point de Charge Zéro ou pHpzc, indique la valeur du pH pour laquelle la charge nette de la surface des adsorbants est nulle. Selon Nandi et *al.* (2009), ce paramètre joue un rôle très important dans les phénomènes d'adsorption, dont les forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes. D'autre part, Kushwaha et *al.* (2011) ont démontré que le

pHpzc est un bon indicateur des caractéristiques chimiques et électroniques des groupes fonctionnels des adsorbants.

Afin de déterminer le pHpzc des cendres volantes, un volume de 50 ml de l'eau distillée est placé dans six flacons, puis le pHi (pH initial) est ajusté à une valeur comprise entre 2 et 12 dans chacune de ces flacons. L'ajustement du pH a été effectué par la solution de NaOH (0,1M) pour les pH basiques, et la solution de HCl (0,1M) pour les pH acides. Ensuite, 50 mg des cendres volantes ont été ajoutés dans chacune. Les flacons ont été incubés sous agitation à température ambiante. Après 48h d'incubation, une centrifugation a été faite à 7000 tr/min pour éliminer les matières en suspension, et le pHf (pH final) du surnageant est mesuré par la suite.

Enfin, la courbe pHi = f(pHf-pHi) a été tracée, dont l'intersection de la courbe avec l'axe des abscisses est défini comme le point isoélectrique ou le point de charge Zéro (Malwade et *al.*, 2016).

II-5 Diffraction des rayons X

La composition minéralogique des cendres volantes a été faite par diffraction aux rayons X. Cette analyse a été effectuée à la cité d'innovation de Fès.

II-6 Composition chimique des cendres volantes

Après la solubilisation des cendres volantes par l'acide chlorhydrique et l'acide nitrique à une température de 90°C, la composition chimique de ces dernières est établie par ICP à la cité d'innovation de Fès.

II-7 Indice d'iode

L'indice d'iode (Id) repose sur la mesure des micropores d'un matériau. Afin de réaliser cette analyse (Ahmed et Dhedan, 2012), un essai à blanc est établi d'abord en titrant 10 ml d'une solution d'iode (0,1N) par une solution de thiosulfate de sodium (0,1N). L'empois d'amidon est utilisé comme indicateur coloré. Nous avons mis 15 ml de la solution d'iode (0,1N) plus 0,05 g des cendres volantes sous agitation pendant 4 min. Ensuite, une filtration a été faite, et 10 ml de filtrat ont été titrés par la solution de thiosulfate de sodium (0,1N) en présence de deux gouttes de la solution d'amidon.

L'indice d'iode est calculé selon la formule suivante :

$$Id = \frac{(\mathrm{Vb} - \mathrm{Vs}).\,\mathrm{N}.\,(126{,}9).\,(\frac{15}{10})}{M}$$

Où :(Vb-Vs) : Différence des résultats du titrage à l'essai à blanc et à l'essai avec l'adsorbant en ml de thiosulfate de sodium (0,1N).

N : Normalité de la solution de thiosulfate de sodium en (mol/L).

126,9 : Masse atomique d'iode.

M : Masse de l'adsorbant en (g).

III- Adsorption en lit fluidisé

III-1 Description du protocole expérimental

L'effet du pH, le temps de contact, la masse des cendres volantes (adsorbant), la vitesse d'agitation et la température ont été étudiés pour démontrer leur effet sur le phénomène d'adsorption selon le même essai expérimental. Ces essais expérimentaux ont été réalisés en discontinu dans des flacons en pyrex de capacité de 250 ml (**Figure 19**). Un volume de 200 ml des effluents de tannerie a été placé dans chaque flacon, puis différentes masses des cendres volantes ont été ajoutées (0,05-2 g/L). Ensuite, les flacons ont été incubés sous différentes vitesses d'agitation (50-200 tr/min) à différentes températures (20-50 °C) pendant différents intervalles de temps (0-60 min). Quant au pH, il est ajusté à différentes valeurs (2-12).



Figure 19 : Procédé d'adsorption en lit fluidisé

III-1-1 Méthodes d'analyse

L'effet de ces paramètres étudiés ci-dessus était sur la DCO, les ions sulfure et le chrome VI. La capacité d'adsorption à l'équilibre (qe) est calculée en utilisant l'équation suivante (Dhorab et *al.*, 2016) :

$$\mathbf{q_e} = \frac{(\boldsymbol{C_0} - \boldsymbol{C_e})}{\boldsymbol{W}} * \boldsymbol{V}$$

D'où : qe (mg/g) : La capacité d'adsorption à l'équilibre du système

C_0 (mg/g) : La concentration initiale

C_e (mg/g) : La concentration en équilibre

V (ml) : Le volume de solution

W (mg) : La quantité de l'adsorbant

III- 2 Cinétique et isotherme d'adsorption

III-2-1 Cinétique d'adsorption

Les mêmes essais expérimentaux décrits ci-dessus ont été refaits, mais cette fois avec l'application des paramètres optimaux du pH, de la masse d'adsorption, de la vitesse d'agitation et de la température durant 60 min.

En effet, trois modèles de cinétiques d'adsorption ont été étudiés, à savoir le modèle de pseudo-premier ordre, le modèle de pseudo-deuxième ordre et le modèle d'Elovich. Les modèles de premier ordre et de deuxième ordre ont une forme linéaire et ils sont exprimés par les équations 1 et 2 respectivement (Malwade et *al.*, 2016). Ces expressions sont données par Lagergren.

$$\mathbf{ln(q_e - q) = ln(}\boldsymbol{q_e}\mathbf{) - } \frac{\boldsymbol{K_1}}{\mathbf{2.303}} * \boldsymbol{t} \quad \textbf{: Equation 1}$$

$$\frac{\mathbf{t}}{\mathbf{q}} = \frac{\mathbf{1}}{\mathbf{K_2 * q_e^2}} + \frac{\mathbf{1}}{\mathbf{q_e}} * \mathbf{t} \quad \textbf{: Équation 2}$$

Avec : - qe et q sont respectivement les quantités de l'adsorbant adsorbé à l'équilibre et au temps t, et elles sont exprimées en mg/g ;

- K_1 et K_2 sont les constantes de vitesse respectives du modèle pseudo-premier ordre et du second ordre exprimées en L/min et g/mg/min.

Concernant le modèle d'Elovich est une méthode de réduction qui indique que la surface absorbante est hétérogène. Il est généralement exprimé selon l'équation ci-dessous (Malwade et *al.*, 2016):

$$\mathbf{q} = \frac{\mathbf{1}}{\boldsymbol{\beta}}\mathbf{ln}(\boldsymbol{\alpha}.\boldsymbol{\beta}) + \frac{\mathbf{1}}{\boldsymbol{\beta}} * \mathbf{ln}(\boldsymbol{t}) \quad \textbf{: Equation 3}$$

Où : - α (mg/g/min) est la vitesse de sorption initiale.

- β: la constante de désorption (g/mg).

A partir du traçage de la courbe q_t= f(ln t), nous pouvons déduire les paramètres β et α. D'ailleurs, 1/ β est la pente de la courbe et α peut être déterminée à partir de l'interception de la courbe avec l'axe Y. Selon Baccar (2013), 1 / β indique le nombre des sites disponibles pour l'adsorption, tandis que (1 / β) ln (α. β) est la quantité d'adsorption lorsque ln t est égal à zéro.

III-2-2 Isotherme d'adsorption

Par ailleurs, l'étude de l'isotherme d'adsorption a été établie par différentes valeurs de la masse d'adsorbant (0,05-2 g/L) durant une durée constante de 30min, en utilisant les paramètres optimaux du pH, de la vitesse d'agitation et de la température. Trois modèles d'isotherme d'adsorption ont été étudiés, qui sont : Isotherme de Langmuir, isotherme de Freundlich et isotherme de Temkin. D'après Koçer et *al.*,(2016), ces modèles sont décrits par les équations 4, 5 et 6 respectivement pour Langmuir, Freundlich et Temkin.

$$\frac{\mathbf{C_e}}{\mathbf{q_e}} = \frac{\mathbf{1}}{q_m} * \boldsymbol{C_e} + \frac{\mathbf{1}}{K_L * q_m} \quad \textbf{: Equation 4}$$

Avec: q_m et K_L représentent respectivement la capacité d'adsorption maximale et la constante de Langmuir.

$$\mathbf{ln(q_e)} = \mathbf{ln}(\boldsymbol{K_F}) + \frac{\mathbf{1}}{\boldsymbol{n}} * \mathbf{ln}(\boldsymbol{C_e}) \quad \textbf{: Equation 5}$$

Avec : C_e indique la concentration du soluté à l'équilibre (mg/L); K_F et n sont les constantes de Freundlich. En effet, K_F indique la capacité d'adsorption de l'adsorbant et n reflète l'intensité d'adsorption et montre si l'adsorption est favorable. D'après Dawood et *al.* (2012), si:

- n=1 => adsorption linéaire,
- n<1 => adsorption chimique
- n>1 => adsorption physique est favorable.

$$\mathbf{q_e} = \mathbf{B_1 ln}(\boldsymbol{K_T}) + \boldsymbol{B_1}\,\mathbf{ln}(\boldsymbol{C_e}) \quad \textbf{: Equation 6}$$

Dont:- B_1 (J/mol) représente le rapport de Temkin relatif à la chaleur de sorption.

- K_T (L/g) reflète la constante de liaison d'équilibre correspondant à l'efficacité de liaison maximale.

III-2-3 Adsorption thermodynamique

La température joue un rôle très important dans le phénomène d'adsorption. Malwade et *al.*, (2016) ont démontré les expressions de la constante d'équilibre d'adsorption K_D (L/g), les changements dans l'énergie libre standard (ΔG°), l'enthalpie (ΔH°) et l'entropie (ΔS°) du processus d'adsorption. Ces expressions ont été déterminées par les équations suivantes 7, 8, 9 et 10.

$$\mathbf{K_D} = \frac{C_e}{q_e} \quad \textbf{: Equation 7}$$

$$\Delta \mathbf{G}° = -RT \ln(K_D) \quad \textbf{: Equation 8}$$

$$\Delta \mathbf{G}° = \Delta \mathbf{H}° - T\Delta S° \quad \textbf{: Equation 9}$$

$$\ln(\mathbf{K_D}) = \frac{\Delta S°}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad \textbf{: Equation 10}$$

Par ailleurs, un diagramme de Van't Hoff de ln K_D en fonction de 1/T a été tracé, puis les paramètres ΔH° et ΔS° ont été déterminés à partir de la pente et de l'interception de l'intrigue respectivement.

III-3 Modélisation du procédé

III-3-1 Plan de Criblage Plackett-Burman

Le plan de Plackett-Burman permet de cribler les variables qui peuvent affecter un processus, et de trouver les variables de conception qui ont le grand effet (Singh et *al.*, 2010). Ce plan est une méthode de design traditionnel d'expériences. En effet, ce plan donne les combinaisons possibles entre ces variables, dont chacune indique une conception expérimentale. D'après Rath (2014), les niveaux sont les paramètres possibles de chaque variable indépendante au niveau de l'espace N.

Par conséquent, le plan de criblage Plackett-Burman a été effectué par la matrice d'Hadamard sur le logiciel NemrodW. Nous avons réalisé premièrement une optimisation classique, dans laquelle les niveaux inférieurs et supérieurs de chaque facteur ont été déterminés. Cinq paramètres ont été criblés: le temps, la dose d'adsorbant, le pH, la température et la vitesse d'agitation (**Tableau 13**).

Tableau 13 : Paramètres du plan de criblage de l'adsorption

Paramètres	Temps (min)	dose d'adsorbant (g)	pH	Température (°C)	Vitesse d'agitation (tr/min)
Niveau inférieur	10	0,25	4	30	100
Niveau supérieur	40	1,5	9	40	150

III-3-2 Surface de réponse RSM

La méthode classique d'optimisation d'une technique est longue, voire coûteuse, et ne montre pas l'effet des interactions entre les différents facteurs infectants. De ce fait, la méthodologie de la surface de réponse (RSM) permet alors une conception expérimentale statistique, en utilisant un nombre minimum d'expériences (Guvenc et *al.*, 2017). En outre, cette méthode est utilisée pour la modélisation et l'analyse des procédés, d'où plusieurs facteurs affectent une réponse d'intérêt.

Par ailleurs, la surface de réponse RSM est généralement basée sur les résultats du plan de criblage Plackett-Burman. A partir des N variables déterminés, toutes les combinaisons possibles vont être établies à l'aide d'une approche factorielle afin d'exprimer les interactions entre ces variables. Cette approche factorielle consiste d'une part, à varier toutes les variables de conception à la fois au lieu d'une seulement, dont les niveaux inférieurs et supérieurs de chaque variable doivent être déterminés préalablement. D'autre part, il existe deux modèles de conceptions à savoir la conception composée centrale (CCD) et la conception Box-Behnken (BBD). D'ailleurs, les conceptions CCD sont les plus répandues dans la RSM. Ainsi elles fournissent des prédictions de haute qualité sur l'espace de conception et offrent des données nécessaires sur l'interaction directe des variables (Guvenc et *al.*, 2017). Quant au modèle BBD, il nécessite moins de combinaisons de traitement que CCD lorsque 3 ou 4 facteurs sont impliquant. Malgré que le design BBD est rotatif ou presque, il contient des régions de mauvaise qualité de prédiction.

Dans cette étude, la conception composée centrale a été établie pour la conception expérimentale afin d'optimiser l'élimination de la DCO, des ions sulfure, et du chrome hexavalent des effluents de tannerie traités par adsorption. Pour cela, un modèle expérimental composite à trois facteurs et à trois niveaux (3N) a été fixé. Ceci a conduit à un nombre total de 10 combinaisons pour ce processus d'adsorption. La conception, la modélisation mathématique et l'optimisation du traitement ont été établies à l'aide du logiciel Nemrodw. Chaque facteur indépendant était codé, mais leurs valeurs et gammes réelles étaient mentionnées au niveau des tableaux du plan expérimental. Les trois paramètres choisis, leurs codes, ainsi que leurs niveaux inférieurs et supérieurs, sont démontrés au niveau du **tableau 14**.

Tableau 14: Paramètres du plan de RSM

Paramètres	Code	Niveau inférieur	Niveau supérieur
Temps (min)	X1	10	30
Dose des cendres volantes (g)	X2	0,5	1,5
pH	X3	4	9

IV-Adsorption en lit fixe

IV-1 Détermination de la hauteur du lit

L'adsorption a été étudiée aussi en lit fixe en utilisant les cendres volantes comme support de filtration. La hauteur du lit joue un rôle très important dans ce type d'adsorption. Pour cette raison, nous avons adopté le modèle de Bohart-Adams. Ce modèle est exprimé par les équations suivantes 11, 12 et 13:

$$Ln\left(\frac{C^\circ}{C}-1\right)=\frac{K1.q0.m}{Q}-K1.C^\circ.\left(\frac{V}{Q}\right) \qquad \textbf{: Equation 11}$$

Cette équation 11 peut être exprimée d'une autre manière en remplaçant la masse d'adsorbant et le volume de l'effluent écoulé par le temps et la hauteur du lit. De ce fait, la nouvelle équation est exprimée par les équations 12 et 13.

$$Ln\left(\frac{C^\circ}{C}-1\right)=\frac{K.N0.X}{U}-K.C^\circ.t \qquad \textbf{: Equation 12}$$

$$t=\frac{N0}{C^\circ.U}X-\frac{1}{K.C^\circ}.Ln\left(\frac{C^\circ}{C}-1\right) \qquad \textbf{: Equation 13}$$

A partir de l'équation 13, nous pouvons déduire la hauteur du lit à t égale zéro. Alors à t=0, la hauteur du lit initiale est exprimée par la relation 14.

$$X0=\frac{U}{K.N0}Ln\left(\frac{C^\circ}{C}-1\right) \qquad \textbf{: Equation 14}$$

Avec :

- C° : Concentration à l'entrée de la colonne (g/L)
- C : Concentration en sortie (g/L)
- Q : débit (L/h)
- V : Volume total d'effluent écoulé dans la colonne = (débit). (durée) (L)

  => V/ Q = t =temps d'utilisation
- m : Masse d'adsorbant dans la colonne (g)
- k1 : Constante (vitesse du transfert de matières) (m^3/kg/h) (L/g/h)
- q0 : Concentration maximale de soluté sur l'adsorbant en masse de soluté par masse d'adsorbant (g/g)

- X : Hauteur de charbon (m)
- U : Vitesse superficielle du liquide (m/h)
- N0 : Capacité d'adsorption (kg/m^3) (g/L)
- t : Temps d'utilisation (h)

Par conséquent, la détermination de la hauteur du lit est liée à la vitesse superficielle du liquide (U) et à la constante K. Afin de déterminer ces deux paramètres, nous avons garni une colonne avec différentes hauteurs, puis nous avons déterminé le temps de séjour ou le fil d'eau pour chaque hauteur (**Figure 20**).

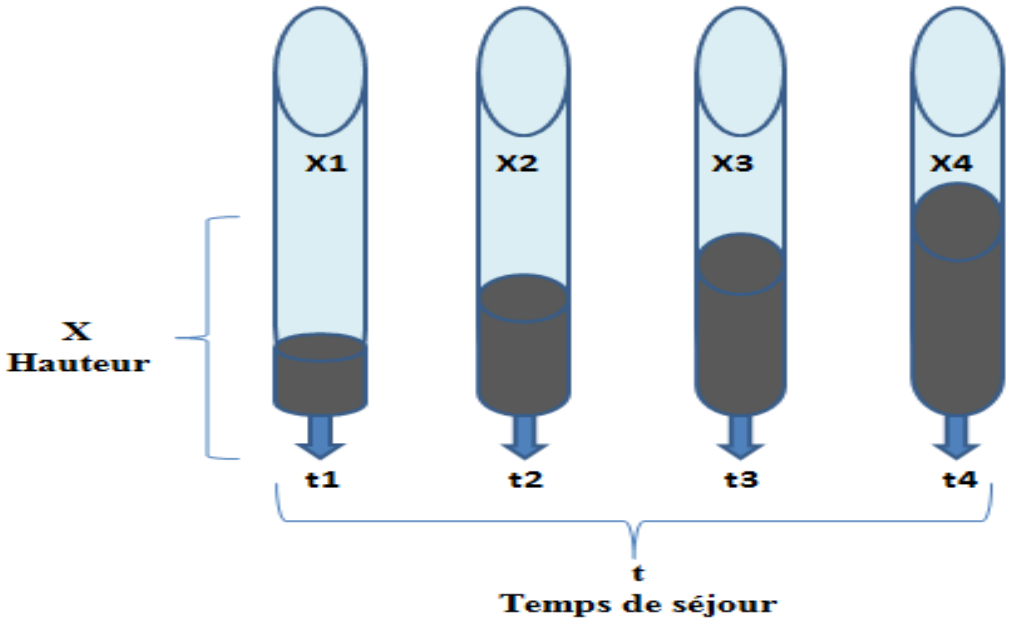


Figure 20 : Schéma illustratif du protocole de détermination de la hauteur initiale du support de filtration

Durant chaque essai, la DCO a été déterminée à la sortie. Ensuite, la courte t=f(X) a été tracée, dont elle doit être une droite linéaire selon l'équation 13. Cependant, la pente de cette courbe est (N0/C°.U), tandis que l'intercepte à l'origine b donne la valeur de K:

$$b = -\frac{1}{C^{\circ}.K}\mathrm{Ln}\left(\frac{C^{\circ}}{C} - 1\right)$$ **: Equation 14**

Après la détermination de U et K, nous avons pu déterminer la hauteur initiale du lit garnie par les cendres volantes.

IV-2 Description du protocole expérimental

Après la détermination du lit du support de filtration, une colonne en verre pyrex a été garnie avec les cendres volantes à cette hauteur déterminée (**Figure 21**). Les caractéristiques de cette colonne sont décrites sur le **tableau 15.**

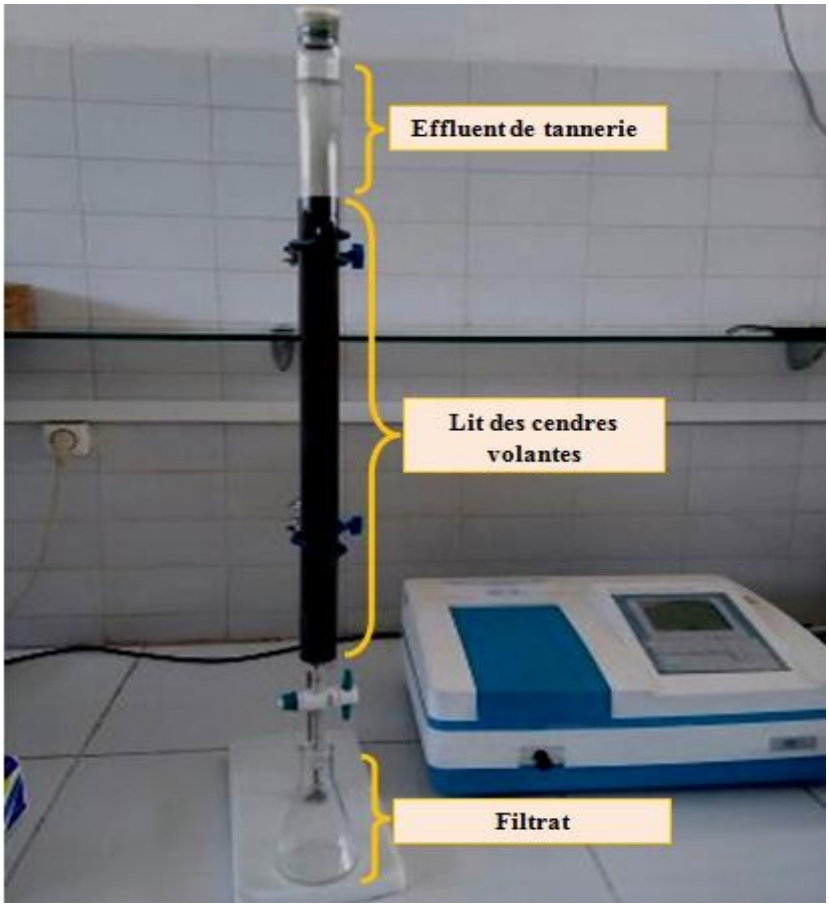


Figure 21 : Procédé d'adsorption en lit fixe (Filtration sur les cendres volantes)

Tableau 15 : Caractéristiques de la colonne utilisée durant le procédé de filtration

Type de la colonne	Colonne en verre pyrex
Hauteur totale (cm)	100
Hauteur du lit d'adsorbant (cm)	62
Diamètre de la colonne (cm)	4
Masse d'adsorbant (g)	262

Avant de commencer la filtration des effluents de tannerie sur les cendres volantes, ces dernières ont été lavées plusieurs fois avec de l'eau distillée. Ensuite, les cendres volantes ont été pulvérisées uniformément en haut par les effluents de tannerie d'une façon journalière. Au bout de 24 jours, l'effluent percole le lit de filtration par gravitation, dont le volume de

l'effluent de tannerie à filtrer était de l'ordre de 200 ml. Ensuite, le filtrat a été recueilli afin d'évaluer l'efficacité de ce support.

IV-3 Méthodes d'analyse

IV-3-1 Analyses physico-chimiques

Des analyses physico-chimiques ont été effectuées avant et après filtration, afin d'évaluer la performance du traitement. Les paramètres analysés sont : le pH, les MES, la DCO, la DBO_5, les ions sulfure, NTK, l'ammonium, les nitrates, les ortho-phosphates, les métaux lourds et la décoloration. La méthode d'analyse de ces éléments est décrite dans le premier chapitre.

IV-3-2 Courbe de perçage

La courbe de perçage a été étudiée en se basant sur la DCO. L'objectif de cette étude est de déterminer la durée de vie de ce support de filtration. En effet, la pente de la courbe donne également une idée sur l'efficacité du support, dont la pente quasiment verticale indique une meilleure efficacité. Le perçage du support est lié aussi au temps de perçage (tp), d'où un bon support de filtration doit avoir un temps de perçage élevé (Krou, 2010).

Après chaque cycle de perçage (colmatage), la régénération du support a été effectuée avec l'acide sulfurique dilué 1/10, suivi d'un rinçage profond avec de l'eau distillée.

IV-3-3 Analyse statistique

Le test ANOVA à un facteur a été effectué afin de comparer entre l'adsorption en lit fluidisé et l'adsorption en lit fixe. Ce test est effectué par le Microsoft Office Excel version 2007. En effet, le seuil de significative α est de 0,05.

V- Conclusion

L'adsorption est un procédé moins coûteux et très répandu dans le domaine du traitement des eaux usées. Ce procédé a été étudié pour le traitement des effluents de tannerie, en utilisant les cendres volantes comme matériau d'adsorption. En conséquence, le choix de ces déchets a pour but de les valoriser et de rendre le procédé d'adsorption plus attractive et plus économique. Au niveau de ce chapitre, deux types d'adsorption seront étudiés à savoir l'adsorption en lit fluidisé et l'adsorption en lit fixe. En outre, une optimisation et une modélisation de ces procédés d'adsorption seront faites afin de montrer les mécanismes de l'adsorption sur les cendres volantes.

Chapitre IV :

Traitements combinés des effluents de tannerie

I- Introduction

La complexité des effluents de tannerie est parmi les contraintes de plusieurs procédés du traitement. De plus, chaque procédé est influencé par plusieurs paramètres, par exemple la performance du traitement par le réacteur séquentiel discontinu diminue avec l'augmentation du débit de traitement. Ainsi, le traitement avec précipitation est inefficace pour l'élimination d'une grande partie de la pollution issue des effluents de tannerie (Omor et *al.*, 2017). Concernant l'adsorption, la durée de vie du matériau est parmi les limites d'application de ce procédé. De ce fait, une combinaison entre deux procédés est avérée indispensable afin d'éliminer la totalité de la charge polluante des effluents de tannerie et d'améliorer la performance de chaque procédé. L'objectif de ce chapitre est de démontrer l'efficacité de deux types de traitements combinés pour les effluents de tannerie, qui peuvent être appliqués à grande échelle.

II- Traitement des effluents de tannerie par le couplage de la précipitation chimique et le réacteur séquentiel discontinu

II-1 Description du procédé

Ce procédé combiné est basé sur le couplage du procédé chimique avec un procédé biologique. Le procédé chimique a été effectué en premier, en utilisant la précipitation ou l'insolubilisation chimique par le chlorure ferrique, suivi du procédé biologique qui était le réacteur séquentiel discontinu (**Figure 22**).



Figure 22: Procédé combiné entre la précipitation par le chlorure ferrique et le réacteur séquentiel discontinu (SBR) **a**) Cuve du traitement chimique ;**b**) Cuve de la neutralisation ;**c**) SBR

II-1-1 Précipitation par le chlorure ferrique

Dans un bécher de 1 litre (**Figure 22 (a)**), un volume de 400 ml de l'effluent de tannerie est additionné à un volume de 25 ml du chlorure ferrique (1,4 mol/L), sous une agitation magnétique de 150 rpm. L'ajustement du pH optimal (pH = 8) de l'effluent a été effectué par la solution de l'acide sulfurique (2 M). Après 15 min de l'agitation, des flocs ou des agglomérats ont été formés par l'intermédiaire de l'ajout du chlorure ferrique ($FeCl_3$), puis, une précipitation a été faite durant une 1 heure. En effet, le pH de l'effluent, le volume de la solution du chlorure ferrique ainsi que sa concentration, la vitesse de l'agitation et le temps d'agitation ont été optimisés dans une autre étude (Omor et *al.*, 2017).

Après la décantation des flocs (**Figure 22 (b)**), le surnageant va passer dans un autre bécher afin d'ajuster son pH, car le surnageant avait un pH très acide, et par conséquent il a été ajusté à un pH toléré par les micro-organismes. Cet ajustement a été effectué par la solution d'hydroxyde de sodium (2 M).

II-1-2 Réacteur séquentiel discontinu

Après la neutralisation de l'effluent issu du traitement chimique, ce dernier a été placé dans le réacteur séquentiel discontinu (SBR) à l'aide des pompes afin d'éliminer la charge polluante restante (**Figure 22 (c)**). La description de ce réacteur a été réalisée au niveau du chapitre II. En effet, le traitement est effectué en utilisant un cycle par jour et une forte charge organique volumique de l'ordre de 1,5 Kg de la DCO/Jour/m^3. Par ailleurs, la phase de traitement a duré 22 h 20 min tandis que la phase de décantation avait une durée de 1 h 30 min. Cependant, le système était programmé à l'aide des programmateurs, dont l'alimentation, le soutirage, l'aération et l'agitation ont été établis d'une manière automatique.

III-Couplage du réacteur séquentiel discontinu à la colonne de filtration pour le traitement des effluents de tannerie

III-1 Description du procédé

Un autre procédé combiné a été étudié pour le traitement des effluents de tannerie. Ce procédé est basé sur le couplage du procédé biologique SBR et le procédé physique 'Adsorption'. Ce traitement couplé repose sur le traitement dans le réacteur séquentiel discontinu d'abord, puis l'effluent traité issu de ce réacteur va être subi une filtration sur les cendres volantes (**Figure 23**).



Figure 23 : Couplage du réacteur séquentiel discontinu (SBR) et la filtration sur les cendres volantes pour le traitement des effluents de tannerie. **a)** SBR ; **b)** Colonne de la filtration

III-1-1 Réacteur séquentiel discontinu

Cette fois, les effluents de tannerie ont été traités par le réacteur séquentiel discontinu premièrement, dont la description et le mode de fonctionnement ont été faits dans le chapitre II. Une forte charge organique volumique (1,5 Kg de la DCO/Jour/m^3) et un cycle par jour ont été utilisés aussi au niveau de ce procédé couplé. De ce fait, la phase de traitement a duré 22 h 20 min et la phase de décantation avait une durée de 1h 30 min. Par ailleurs, le système était automatisé grâce à des programmateurs.

III-1-2 Filtration sur les cendres volantes

L'effluent soutiré du SBR va subir une filtration sur une colonne garnie avec les cendres volantes. Les mêmes caractéristiques de la colonne décrite sur le tableau précédent (**Tableau 15**) ont été appliquées à ce procédé combiné. Ainsi, nous avons suivi le même mode de fonctionnement mentionné sur la partie de l'adsorption en lit fixe.

IV-Méthodes d'analyse

IV-1 Analyses physico-chimiques

Pour ces deux procédés combinés, des paramètres physico-chimiques ont été analysés avant et après ces traitements combinés. Les paramètres effectués sont le pH, la DCO, la DBO_5, la CE le NTK, les MES, les ions sulfure, les ortho-phosphates, l'ammonium, les nitrates, les métaux

lourds et la décoloration. De plus, les taux d'abattement de chaque paramètre ont été calculés par la suite. La méthode d'analyse est décrite au niveau du premier chapitre.

IV-2 Analyse statistique

Des concentrations moyennes, les taux d'abattement moyens et les écarts types ont été calculés. Le test ANOVA à un facteur a été aussi réalisé pour comparer ces deux procédés combinés, d'où le seuil de signification α est de 0,05. Ces tests sont effectués également par le Microsoft Office Excel version 2007.

V- Conclusion

Au niveau de ce chapitre, deux procédés combinés seront étudiés pour le traitement des effluents de tannerie. Le premier traitement était le couplage entre la précipitation par le chlorure ferrique et le réacteur séquentiel discontinu, tandis que le deuxième était le couplage entre le réacteur séquentiel discontinu et la filtration sur les cendres volantes. L'objectif principal de ce chapitre était l'élimination de la pollution entière des effluents de tannerie et en traitant un volume journalier élevé de ces effluents.

Chapitre V:

Dénitrification en aérobie

I- Introduction

Les effluents de tanneries ont une concentration élevée de NTK qui peut atteindre 350 mg/L (Haydar et *al.*, 2007). L'azote organique peut être oxydé en nitrate par nitrification. Cette réaction peut être effectuée d'une façon chimique ou par des bactéries. Ces formes azotées menacent la vie aquatique, dont elles provoquent le phénomène de l'eutrophisation. Ce phénomène a plusieurs impacts nocifs, à savoir, la dégradation de la qualité des eaux, l'hypoxie et la mort des poissons par la suite (Ménesguen et *al.*, 2018).

Alors, la dénitrification est une étape primordiale pour éliminer les nitrates durant le traitement des eaux usées. Cette étape nécessite généralement des conditions anoxiques, chose qui oblige les stations d'épuration d'ajouter un autre bassin et une source de carbone, comme le méthanol, pour contrôler les conditions nécessaires pour cette étape. De ce fait, les coûts des stations d'épuration des eaux usées deviennent plus élevés. Néanmoins, la dénitrification en aérobie est une nouvelle approche, qui est en train de se développer afin de diminuer les coûts des stations d'épuration. En effet, la littérature a montré la présence des souches capables d'éliminer les nitrates en aérobie (Song et *al.*, 2011 ; Ji et *al.*, 2015).

Des études précédentes sur le traitement des effluents de tannerie par le réacteur séquentiel discontinu ont été effectuées, où une dénitrification en aérobie a été montrée. En conséquence, notre objectif est l'isolement des souches dénitrifiantes en aérobie à partir du réacteur séquentiel discontinu, puis l'identification moléculaire de ces souches et finalement l'étude de leur capacité de dénitrification en aérobie.

II- Isolement et purification des souches dénitrifiantes

Lors du traitement des effluents de tannerie par le réacteur séquentiel discontinu, une dénitrification en présence de l'oxygène a été avérée (Elkarrach et *al.*,2018 ; Elkarrach et *al.*, 2020a). De ce fait, un isolement des souches dénitrifiantes en aérobie est avéré nécessaire.

L'isolement a été fait sur un milieu de culture spécifique. Sa composition est: Dihydrogénophosphate de potassium : 1g/l, hydrogénophosphate dipotassium : 1g/L, nitrate de potassium : 1g/L, sulfate de magnésium : 0,2 g/L, chlorure de calcium : 0,02 g/L, l'acétate de sodium : 2,5 g/L et 1 ml de la solution minérale ($FeCl_2$, H_3BO_3, $MnCl_2$, $CoCl_2$, $ZnCl_2$ $NiCl_2$, $NaMoO_4$). L'acétate de sodium a été utilisé comme source de carbone et le pH final était de l'ordre de 7,2. Ce milieu a été stérilisé à une température de 121 °C pendant 20 min avant chaque utilisation que ça soit solide ou liquide.

Après l'isolement, une purification des colonies obtenues a été effectuée en utilisant un milieu ordinaire Luria Bertani (LB). Ensuite, les colonies purifiées ont été mises en suspension dans le milieu LB liquide, afin de préparer des pré-cultures.

III- Test de dénitrification

Dans des flacons de 250 ml et en mode batch, un volume du milieu spécifique liquide a été additionné à un volume de l'inoculum selon la concentration étudiée, d'où le volume total a été de l'ordre de 100 ml. Ces flacons ont été incubés dans un shaker à 37 °C, sous une agitation de 150 rpm durant 48h. Le pH final du milieu a été de l'ordre de 7,2. Un témoin négatif (T) a été incubé dans les mêmes conditions sans pré-culture (**Figure 24**).



Figure 24: Protocole expérimental de la dénitrification par les souches isolées

Trois concentrations microbiennes ont été étudiées à savoir 2%, 4% et 6% (V/V). Ainsi une culture mixte de tous les isolats a été effectuée pour avoir un consortium bactérien, qui était testé avec les mêmes concentrations et les mêmes conditions.

IV-Méthodes d'analyse

IV-1 Analyses physico-chimiques

Durant 48 h d'incubation, des prélèvements ont été effectués au fur et à mesure, puis une centrifugation à 7000 tr/min pendant 15 min a été réalisée. Le surnageant est récupéré pour déterminer la teneur des nitrates et de la DCO (Méthodes d'analyse : voir chapitre I). Les ions NO_3^- ont été analysés avant et après centrifugation afin de déterminer la quantité d'azote (N) intercellulaire (Zhang et *al.*, 2012). Le suivi de la croissance bactérienne a été effectué par la

mesure de la densité optique (DO) avant la centrifugation à une longueur d'onde ʎ de 600 nm.

IV-2 Analyse statistique

Les tests ANOVA à un facteur et ANOVA à deux facteurs ont été effectués pour étudier l'effet ou l'impact de la concentration de la souche et du consortium sur l'abattement des nitrates et de la DCO. De plus, le t-test a été aussi réalisé lorsque l'hypothèse alternative (H1) est acceptée, afin de démontrer le paramètre différent. Ces tests ont été réalisés à l'aide de Microsoft Office Excel (Version 2007), d'où le seuil de significative était de l'ordre de 0,05.

V- Identification des souches isolées

V-1 Identification macroscopique, microscopique et phénotypique des souches isolées

Après la purification des colonies isolées, leur aspect et leur forme morphologique sur le milieu de culture ont été déterminés. Ensuite, un frottis sec a été préparé à partir de chaque colonie afin de réaliser la coloration de Gram, suivie d'une observation microscopique par un microscope photonique. Le protocole de la coloration de Gram a été décrit dans la partie de la bio-augmentation (Chapitre II ci-dessus).

V-2 Identification moléculaire des souches

Afin d'identifier les souches isolées, une extraction d'ADN, suivie d'une PCR en amplifiant le gène ARN16s, puis un séquençage d'ADN ont été effectués dans le laboratoire du Centre National de Recherche Scientifique et Technique à Rabat (CNRST). La description de ces étapes a été établie au niveau de la partie de bio-augmentation (Chapitre II ci-dessus). Par ailleurs, les séquences obtenues ont été analysées dans la base de données en utilisant le logiciel BLASTn.

VI- Conclusion

La dénitrification en aérobie est une nouvelle alternative pour réduire les coûts des stations d'épuration. Au niveau de ce chapitre, des souches dénitrifiantes en aérobie seront isolées, puis identifiées, et enfin leur capacité de dénitrification en aérobie va être étudiée.

Partie III:

Résultats et discussion

Cette partie représente les différents résultats obtenus de cinq chapitres qui ont été décrits au niveau de la deuxième partie. En outre, ces résultats obtenus seront aussi discutés et comparés aux résultats des autres chercheurs.

A la fin de cette partie, nous proposerons un traitement efficace, écologique, innovant et économique pour les effluents de tanneries de la ville de Fès, et qui pourrait être appliqué à grande échelle.

Chapitre I:

Caractérisation physico-chimique et microbiologique des effluents de tannerie

I- Introduction

Ce chapitre va mettre la lumière sur la caractérisation physico-chimique, métallique et microbiologique de l'effluent composite de la tannerie Hanae à Fès. De ce fait, les paramètres les plus polluants seront mis en évidence. De plus, les résultats d'un suivi spatio-temporel de ce même effluent composite seront présentés au niveau de ce chapitre. Bien évidemment, les résultats de la corrélation entre les paramètres physico-chimiques et microbiologiques vont être démontrés afin de comprendre la relation et l'interaction de ces paramètres entre eux.

II- Caractérisation physico-chimique, métallique et microbiologique de l'effluent composite de tannerie

Afin d'évaluer la qualité physico-chimique, métallique et microbiologique de l'effluent composite de tannerie, des paramètres indicateurs de la pollution ont été analysés en triple pour chaque prélèvement. Ensuite, leurs valeurs moyennes ont été calculées et comparées avec les valeurs limites de rejet fixées par les normes Marocaines de rejet (**Annexe 1**).

II-1 Caractérisation physico-chimique

Le **tableau 16** récapitule les résultats de la caractérisation physico-chimique de l'effluent composite de tannerie. En conséquence, le tableau révèle la forte charge polluante de cet effluent. De plus, cet effluent est largement loin de la norme Marocaine fixée en 2013, ainsi que celle fixée en 2018.

Tableau 16 : Caractérisation physico-chimique de l'effluent composite de tannerie

Paramètres	Valeur maximale	Valeur minimale	Valeur moyenne	Normes Marocaines de rejet	
				2013	2018
Température °C	28	25	26±0,5	30	30
pH	9,5	8,5	9 ± 0,2	5,5 – 8,5	5,5-9,5
CE (mS/cm)	25	20	20 ± 2	2,7	2,7
MES (mg/L)	6500	4000	4500 ± 100	30	100
DCO (mg d'O_2/L)	20135,8	14355,18	14500 ± 250	120	500
DBO_5 (mg d'O_2/L)	1680	1180	1460 ± 90	40	100
NH_4^+ (mg/L)	173,8	59,6	60,6 ± 2,5	40	-
NO_3^- (mg/L)	80,6	24,7	35,3 ± 1,5	40	-
NO_2^- (mg/L)	10,8	6,8	8,4 ± 1.6	-	-
NTK (mg/L)	698	315,20	466,48 ± 1,63	20	40
PO_4^{3-} (mg/L)	3,6	1,5	2,8 ± 1	2	15
SO_4^{2-} (mg/L)	3098,5	2397,8	2560 ± 20	500	600
S^{2-} (mg/L)	697,9	397,5	410,6 ± 12,4	0,5	1

D'après le **tableau 16**, la valeur moyenne de la température de l'effluent est de l'ordre de 26 °C. Elle est inférieure à valeur limite fixée à 30°C par les normes Marocaines de rejet. Mais, ce paramètre est influencé par les saisons, alors, la température augmente pendant l'été et diminue pendant l'hiver (Lagier et *al.*, 2000). D'autre part, elle affecte la solubilisation de l'oxygène, qui joue un rôle primordial pour les organismes vivants et l'autoépuration des milieux naturels. Donc, une température élevée peut accélérer la réaction d'oxydation, mais elle entraine à une consommation élevée d'oxygène dissous. En conséquence, malgré que la température moyenne de cet effluent composite de tannerie soit inférieure à la norme Marocaine de rejet, elle pourrait avoir des effets néfastes sur l'environnement.

Le pH de cet effluent est basique vu l'utilisation du carbonate et du bicarbonate de sodium (**Tableau 9**). Ces derniers neutralisent les sulfures et l'acide sulfurique utilisés, chose qui augmente le pH de cet effluent. La littérature a montré une large fluctuation au niveau de ce paramètre (**Tableau 16**). Ceci pourrait être expliqué par le type du procédé de tannage adopté par chaque tannerie, ainsi qu'aux produits utilisés.

Des fortes concentrations de la DCO et des MES ont été constatées, avec des valeurs moyennes qui oscillent autour de 14500 mg d'O_2/L et de 4000 mg/L respectivement. De ce fait, ces paramètres dépassent largement les normes Marocaines de rejet. Ces concentrations sont dues, d'une part, à la quantité utilisée des produits chimiques qui a été estimée par 680 kg par une tonne des peaux traitées (**Tableau 9**). D'autre part, elles pourraient être expliquées par les poussières, les débris et la matière organique éliminée durant l'étape d'épilage-pelenage.

Quant à la DBO_5, elle est également loin des normes Marocaines de rejet, sa concentration moyenne varie entre 1680 et 1380 mg d'O_2/L. Ces valeurs reflètent la quantité de la matière organique biodégradable éliminée lors du procédé de tannage. Cette matière organique provient principalement des poils, des protéines et des matières grasses.

La conductivité électrique dépasse aussi les normes de rejet, sa concentration moyenne est de l'ordre de 20 mS/cm. Cette concentration résulte de la concentration importante des sels utilisés (**Tableau 9).** Merimi et *al.* (2017) ont montré qu'une conductivité élevée (Supérieure à 3000 µS/cm) peut déséquilibrer les milieux écologiques. En plus, la salinité élevée peut empêcher la croissance microbienne et perturbe les traitements biologiques (Islam et *al.*, 2017).

Concernant les ions sulfure, ils sont également présents avec une concentration très élevée, qui oscille autour de 410,6 mg/L et qui est loin de la valeur fixée par les normes Marocaines de rejet. Cette concentration pourrait être justifiée par l'utilisation des sulfures pendant l'étape d'épilage-pelenage afin d'éliminer les poils de la peau animale. D'autre part, les ions sulfate ont aussi enregistré une concentration élevée. Ceci pourrait être dû à l'utilisation des produits à base des sulfates notamment le sulfate de chrome et le sulfate d'ammonium…etc (**Tableau 9**).

Concernant les formes azotées, le NTK, l'ammonium, les nitrates et les nitrites ; la concentration du NTK varie entre 698 et 315 mg/L. Cette concentration représente la quantité d'azote organique et ammoniacal présente dans cet effluent de tannerie. En ce qui concerne d'ammonium, sa concentration est élevée de l'ordre de 60,6 ± 2,5 mg/L. Ces concentrations du NTK et d'ammonium peuvent être dues à la matière organique éliminée d'une part, et/ou aux produits chimiques à base d'ammonium d'autre part. Quant aux nitrates, leur concentration a été moyennement élevée, elle oscille autour de 35,3 ± 1,5 mg/L. Pourtant, les nitrites avaient une concentration faible (8,4 ± 1,6 mg/L) par rapport aux autres formes azotées. Ceci pourrait être expliqué par la conversion des ions ammonium en ions nitrite puis en ions nitrate par les réactions de nitritation et nitratation. Ces réactions peuvent être effectuées soit par voie biologique (Bactéries nitreuses et nitriques) ou par voie chimique. En fait, la faible concentration des nitrites par rapport à celle des nitrates confirme probablement notre hypothèse. Par ailleurs, les formes azotées ont été largement supérieures aux normes Marocaines de rejet.

Par contre, les ions ortho-phosphate ont eu une faible concentration, elle est comprise entre 3,6 et 1,5 mg/L. Cette teneur est due probablement à l'utilisation du savon dans le processus de tannage (**Tableau 9**).

D'après cette caractérisation physico-chimique, on remarque que les paramètres étudiés avaient un large intervalle de variation. Cette fluctuation pourrait être justifiée par le non-respect des quantités adéquates des produits utilisés par les ouvriers, ainsi que par la qualité des peaux traitées. En effet, les produits chimiques sont utilisés en excès afin d'assurer leur pénétration dans les peaux animales (Scholz et *al.*, 2003).

Entre autres, le **tableau 17** présente une comparaison des résultats obtenus au niveau de cette étude par rapport à la littérature. Cependant, le pH et la DCO sont généralement les paramètres qui ont connu une fluctuation importante. Le pH varie entre 2,7 et 10, dont le pH acide est dû à l'utilisation des sulfures et l'acide sulfurique seulement sans neutralisation avec

les carbonates de sodium. Quant à la DCO, les valeurs ont été entre 700 mg/L et 56 000 mg/L. Ceci pourrait être dû à la qualité et la nature des peaux traitées, et aussi, aux quantités des produits chimiques utilisés.

Tableau 17: Comparaison des résultats obtenus par rapport à la littérature

pH	DCO (mg d'O_2/L)	DBO_5 (mg d'O_2/L)	CE (Ms/cm)	MES (mg/L)	Références
2,7	56000	-	20	8860	(Shivayogimath et *al.*, 2015)
7,5	2720	904	14,566	390	(Naumczk, 2005)
3,08	2500	45	118	233	(Tiglyene et *al.*, 2008)
8,3	12840	4464	42,5	21300	(Jahan et *al.*, 2014)
7,3-10	1320-54000	840-18620	-	220-1610	(Haydar et *al.*, 2007)
4,01	4100	2040	-	2250	(Abou Elmagd et *al.*, 2014)
3-8	700-3400	253±209	9-31	550-8000	(Aboulhassan, 2008)
8,5-9,5	14355-20135,8	1380-1680	20-23	4000-4500	Notre étude

Par ailleurs, le rapport DBO_5/DCO est largement inférieur à 0,2, chose qui montre que les traitements biologiques ne sont pas adéquats et que cet effluent n'est pas biodégradable. Toutefois, plusieurs études ont montré la possibilité du traitement de ces effluents de tanneries par un procédé biologique (DI Iaconi et *al.*, 2003 ; Ganesh et *al.*, 2006).

II-2 Caractérisation métallique

D'après le **tableau 18**, le chrome total et le chrome hexavalent ont atteint une forte concentration. La concentration du Cr total oscille autour de 920 ± 20,04 mg/L, tandis que le Cr(VI) varie entre 612,4 et 325,3 mg/L. La quantité du Cr(T) enregistrée résulte du chrome utilisé lors de l'étape de tannage (100 Kg, **Tableau 9**). En dépit de l'utilisation du chrome III dans le procédé de tannage, la concentration du Cr(VI) représente la majeure partie du chrome total. Ceci pourrait être expliqué par l'oxydation facile du Cr(III) au Cr(VI) (Jobby et *al.*, 2018).

D'ailleurs, la teneur du Cr(T) obtenue concorde avec celle trouvée par d'autres études réalisées (Haydar et *al.*, 2007 ; Abou Elmagd et *al.*, 2014). D'autre part, elle est supérieure par rapport à celle obtenue par autres chercheurs (Sabumon, 2016).

Concernant Al, Fe, Ni et Cd, ils sont présents en faibles concentrations et pourraient être dues à la présence de ces métaux dans les produits chimiques utilisés, ou à la libération de ces métaux lors de la lyse cellulaire durant l'étape d'épilage-pelenage. Alors que les autres métaux (Hg, Pb, Ar…etc) avaient une teneur inférieure à celle de la valeur limite détectée par l'ICP. Ceci pourrait être expliqué par la non-utilisation de ces métaux ou des produits à base de ces derniers lors du procédé de tannage.

Tableau 18 : Caractérisation métallique de l'effluent de tannerie

Métaux lourds	Valeur maximale	Valeur minimale	Valeur Moyenne	Normes Marocaines de rejet	
				2013	2018
Cr (T) (mg/l)	1020,6	769,4	920 ± 20,04	0,5	2
Cr (VI)	612,4	325,3	547 ±3,4	0,1	0,2
Al (mg/l)	7,8	1,8	5,44 ± 0,6	10	10
Fe (mg/l)	5,2	0,5	3,9 ± 0,4	5	5
Ni (mg/l)	1,5	0,01	0,44 ± 0,06	5	5
Cd (mg/l)	0,5	0,01	0,1 ± 0,07	0,2	0,25
Pb	<0,001	<0,001	<0,001	1	1
As	<0,001	<0,001	<0,001		0,1
Cu	<0,001	<0,001	<0,001	3	2
Zn	<0,001	<0,001	<0,001	5	5
Hg	<0,001	<0,001	<0,001	0,01	0,05
Ag	<0,001	<0,001	<0,001	0,05	0,1

*<0,001: La valeur limite obtenue par l'ICP est 0,001, les valeurs inférieures à cette limite ne peuvent pas être détectées.

II-3 Caractérisation microbiologique

Les analyses microbiologiques ont montré l'absence des germes indicateurs de la pollution fécale notamment les streptocoques fécaux et les coliformes fécaux ainsi que les germes pathogènes tels que les staphylocoques. En plus, les coliformes totaux, les levures et les moisissures ont été aussi absents. Quant à la flore mésophile aérobie totale (FMAT), le nombre des colonies obtenues a été compris entre 10 et 15. Ce nombre n'est pas significatif, car il est loin de l'intervalle de 30 et 300. De ce fait, la charge du FMAT ne peut pas être calculée et elle peut être négligée. Cette caractérisation pourrait être expliquée par la forte concentration des sels qui inhibe la croissance microbienne (Rene et *al.*, 2008). Aussi, par la toxicité du chrome et des sulfures qui avaient des concentrations très élevées. En effet, Jobby

et *al.* (2018) ont révélé qu'une concentration de 10-12 mg/L du chrome VI inhibe le développement des bactéries, des algues, des moisissures...etc. Cependant, les germes trouvés (FMAT) pourraient être halophiles et tolèrent une concentration élevée en chrome.

II-4 Corrélation des paramètres physico-chimiques et microbiologiques

Le test du coefficient de corrélation de Person a pour objectif de montrer la relation entre deux variables ou plus. Comme rappel, ce coefficient varie entre -1 et 1, dont :

- Une corrélation positive est manifestée lorsque $P > 0$, une des variables est une fonction croissante de l'autre. Les deux variables sont corrélées fortement lorsque P proche de 1, et vice-versa.
- Une corrélation négative : lorsque $P < 0$, une des variables est une fonction décroissante de l'autre.
- Une corrélation nulle : $P = 0$, Il n'y a pas une corrélation ou relation entre ces deux variables.

Le **tableau 19** montre les résultats de ce test entre la DCO et les autres paramètres physico-chimiques. En conséquence, une corrélation positive a été constatée. En outre, ces paramètres sont fortement corrélés parce que le coefficient est proche de 1. Alors, l'augmentation de la DCO induit à l'augmentation des teneurs des autres paramètres et vice-versa. Ceci est normal en raison que la DCO représente toute la matière, organique et minérale, susceptible à consommer l'oxygène.

Tableau 19 : Résultats du test de corrélation de Pearson entre les paramètres physico-chimiques

	DBO_5	MES	pH	CE	NTK	S^{2-}	Cr(T)	Cr(VI)
DCO	0,898**	0,898**	0,924**	0,984**	0,974**	0,890**	0,972**	0,921**

** Très corrélés (P proche de 1).

D'autre part, le **tableau 20** représente la corrélation entre les paramètres physico-chimiques et microbiologiques. Bien évidemment, une corrélation négative a été révélée entre ces paramètres. De plus, cette corrélation est forte vu que le coefficient est proche de -1. Par conséquent, ceci montre que la croissance microbienne a été empêchée par les teneurs élevées de la DCO, de la conductivité électrique (CE), des ions sulfure (S^{2-}), du chrome total et du chrome VI. D'ailleurs, le chrome VI avait un coefficient de corrélation très proche de -1 avec les bactéries, les levures et les champignons. Ceci nous a permis de mettre en évidence la toxicité de ce métal, alors une forte concentration de ce dernier peut arrêter la croissance,

voire détruire tous les germes microbiens. Selon Kotas et Stasicka (2000), le chrome VI attaque le système biologique des micro-organismes à cause de sa forte action d'oxydation qui détruit les cellules microbiennes. En effet, le chrome total rassemble plusieurs formes du chrome, d'où le chrome III et le chrome VI sont les plus stables. D'après Shrivastava et *al.* (2002), le Cr(VI) ne peut pas réagir avec les macromolécules telles que les protéines, les lipides, l'ADN et l'ARN. Tandis que le Cr(III) et le Cr(V) peuvent établir des interactions covalentes avec ces macromolécules, alors ces interactions pourraient détruire aussi les cellules. De même, la conductivité électrique, qui reflète les quantités de sels et la cause du phénomène osmose, peut provoquer la lyse des cellules microbiennes (Vallero et *al.*, 2003).

Tableau 20 : Résultats du test de corrélation de Pearson entre les paramètres physico-chimiques et microbiologiques

	FMAT	C. Totaux	Levures	Champignons
DCO	- 0,932**	- 0,955**	- 0,949**	- 0,924**
CE	- 0,967**	- 0,968**	- 0,979**	- 0,944**
S^{2-}	- 0,994**	- 0,966**	- 0,983**	- 0,978**
Cr(T)	- 0,980**	- 0,983**	- 0,981**	- 0,980**
Cr(VI)	- 0,990**	- 0,987**	- 0,986**	- 0,996**

** Très corrélés (P proche de -1).

III-Suivi spatio-temporel des paramètres physico-chimiques de l'effluent composite de tannerie

Afin de montrer la variation des propriétés physico-chimiques de notre effluent de tannerie, nous avons réalisé un suivi spatio-temporel durant une année (2015/2016). Le prélèvement a été effectué une fois par mois, mais nous avons augmenté cette fréquence pendant la période d'Aid El-Adha, en raison de la grande disponibilité des peaux animales et de l'augmentation de la production du cuir. Les paramètres physico-chimiques suivis sont : la CE, la DCO, la DBO_5, les MES, le pH, les ions sulfures, le NTK, le Cr(T) et le Cr(VI) (**Figure 25**).

D'après cette **figure 25**, nous constatons alors que ces paramètres suivis avaient presque la même allure. En effet, une faible fluctuation a été révélée entre les mois 2 et 8 de l'année 2015 pour tous les paramètres. Ainsi, la teneur minimale de chaque paramètre a été enregistrée durant cette période. Ceci pourrait être expliqué par la faible quantité des peaux animales traitées. L'augmentation de la teneur des paramètres suivis a été observée après le 28 septembre de l'année 2015, qui a coïncidé avec la date de l'Aid El-Adha. Bien évidemment, ces teneurs ont atteint leurs valeurs maximales.

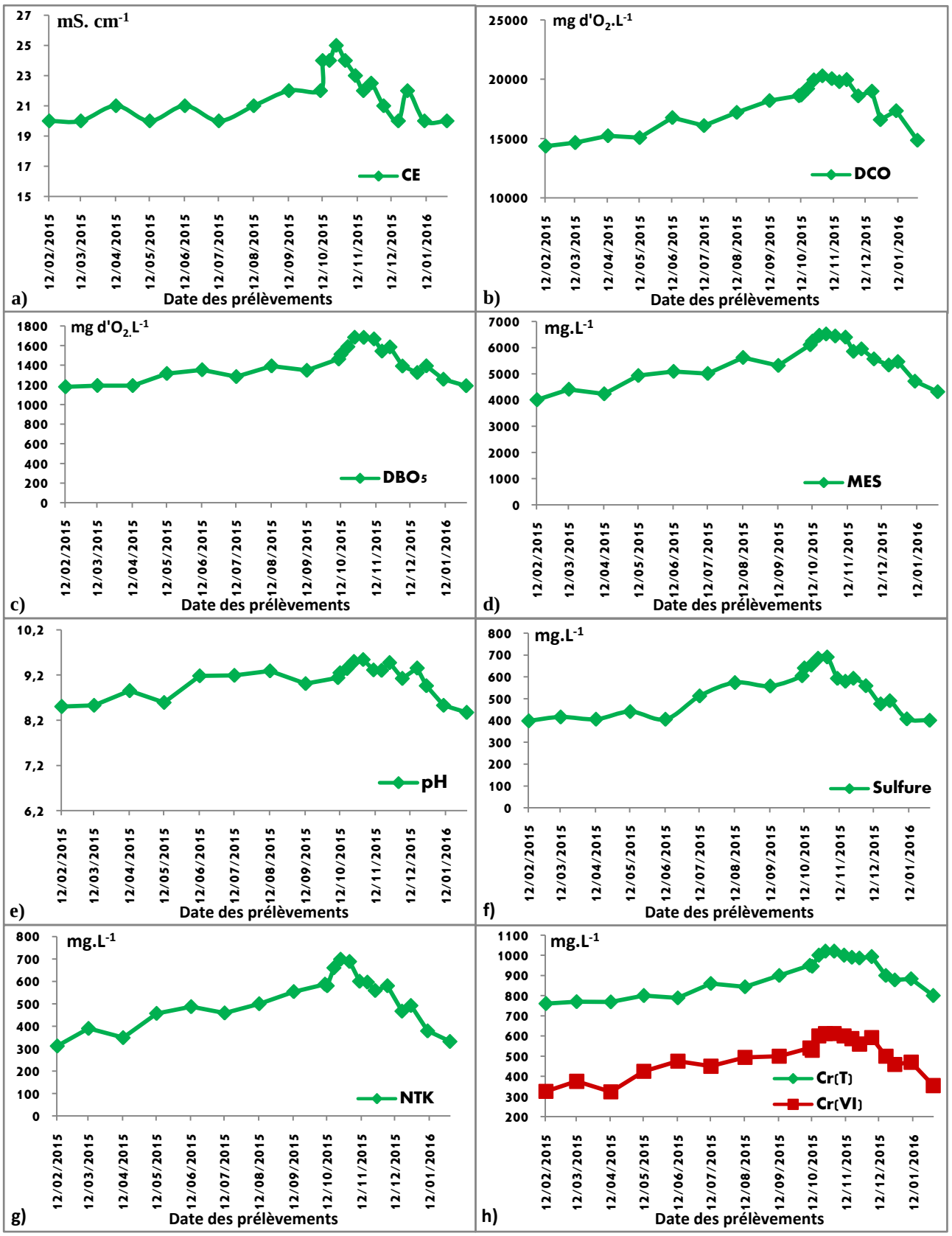


Figure 25 : Suivi spatio-temporel des paramètres physico-chimiques de la tannerie Hanae. **a**) Conductivité électrique ; **b**) DCO ; **c**) DBO_5 ; **d**) MES ; **e)** pH ; **f)** Ions sulfure ; **g)** NTK ; **h)** Chrome total et hexavalent

De ce fait, notre effluent a été très concentré et très chargé en matière organique et minérale durant les mois 10 et 11, qui représentent le pic de l'allure de la **figure 25 (a-h)**. Ceci est probablement dû à la grande quantité des peaux animales traitées durant cette période, dont le traitement des grandes quantités nécessite des quantités élevées des produits chimiques. Après cette période, les valeurs ont faiblement diminué. En conséquence, nous constatons que la période de l'Aid avait un grand effet sur les paramètres physico-chimiques suivis, d'où la génération d'une forte pollution après cette période.

IV- Conclusion

Les propriétés physico-chimiques, métalliques et microbiologiques de l'effluent de tannerie varient selon le type de tannerie (Moderne ou traditionnelle), la qualité des peaux animales traitées et la quantité des produits chimiques utilisée. Nous avons choisi une tannerie moderne située au quartier industriel de la ville de Fès, afin d'évaluer la qualité de son effluent composite et la quantité de la pollution qui en génère. Cette tannerie étudiée consomme à peu près 680 kg des produits chimiques pour traiter une tonne des peaux animales, et par la suite, elle rejette environ 27 m^3 des eaux usées. La caractérisation physico-chimique de l'effluent composite de cette tannerie a révélé que ce dernier est basique et très chargé en matière organique et minérale. Ainsi, il est largement loin des normes Marocaines de rejet. Quant à sa caractérisation métallique, elle a montré que cet effluent est chargé en chrome et particulièrement le Cr(VI). Cette charge organique, minérale et principalement métallique de cet effluent a inhibé la croissance microbienne. Cela est confirmé par la caractérisation microbiologique qui a révélé l'absence des germes microbiens. De plus, cette charge polluante de cet effluent est devenue plus concentrée après la période de l'Aid El-Adha.

Les analyses statistiques ont montré une corrélation positive entre les paramètres physico-chimiques et une corrélation négative entre les paramètres physico-chimiques et microbiologiques. En conséquence, les résultats de la caractérisation physico-chimique, métallique et microbiologique, incitent un traitement préalable de ces effluents de tannerie; avant leur rejet dans la nature ; pour répondre aux lois relatives à la protection de l'environnement adoptées par notre pays. De ce fait, nous avons essayé plusieurs traitements biologiques et physico-chimiques afin de pouvoir proposer le meilleur traitement pour ces effluents de tanneries. En effet, les traitements biologiques étudiés sont démontrés dans le chapitre II.

Chapitre II :

Traitements biologiques des effluents de tannerie

I- Introduction

Le chapitre précédent a montré la complexité de notre effluent de tannerie vu sa forte charge en matière organique et inorganique. De plus, le rapport DBO_5/DCO était inférieur à 0,2, chose qui reflète la non-biodégradabilité de ces effluents et que les traitements physico-chimiques sont les plus adéquats. Néanmoins, la littérature a montré des études sur la possibilité du traitement de ces effluents de tannerie par des procédés biologiques. Pourtant, le nombre de ces études reste faible par rapport aux études sur les traitements physico-chimiques. De même, les propriétés physico-chimiques des effluents de tannerie varient d'une tannerie à l'autre. Prenant en considération ces raisons, nous avons opté premièrement d'étudier les traitements biologiques de notre effluent de tannerie. Les avantages du procédé de réacteur séquentiel discontinu (SBR) et de la technique de bio-augmentation mentionnés au niveau de la première partie nous ont permis de les étudier plus et de les essayer pour le traitement de notre effluent de tannerie.

II- Réacteur séquentiel discontinu (SBR)

II-1 Suivi du fonctionnement du SBR

II-1-1 Boues activées

II-1-1-1 Matières en suspension

Dans le réacteur, le suivi de la quantité des boues activées a été effectué par le suivi des MES. En effet, une quantité des MES comprise entre 3 et 7 g/L, est considérée comme la meilleure pour le bon fonctionnement du procédé SBR, dont une quantité supérieure doit impliquer un soutirage des boues en excès.

La **figure 26** représente l'évolution des MES dans le réacteur en fonction de la charge organique volumique traitée. En conséquence, une augmentation de la quantité des MES a été constatée en utilisant les différentes charges organiques volumiques. Ceci pourrait être expliqué par la croissance et la multiplication des micro-organismes présents dans la boue activée. Cette croissance était grâce à l'utilisation de la matière organique et minérale de l'effluent de tannerie comme des éléments nutritifs par ces micro-organismes (Elkarrach et *al.*, 2018 ; Elkarrach et *al.*, 2020a). Cette augmentation n'était pas significative ($P > 0,05$) en comparant entre ces trois charges volumiques utilisées selon le test ANOVA à un facteur. Durant les 30 jours du traitement, la quantité des MES pour les trois charges organiques volumiques utilisées (la faible, la moyenne ou même la forte), est située entre 3 et 7 g/L. De ce fait, nous n'avons pas procédé à un soutirage des boues.

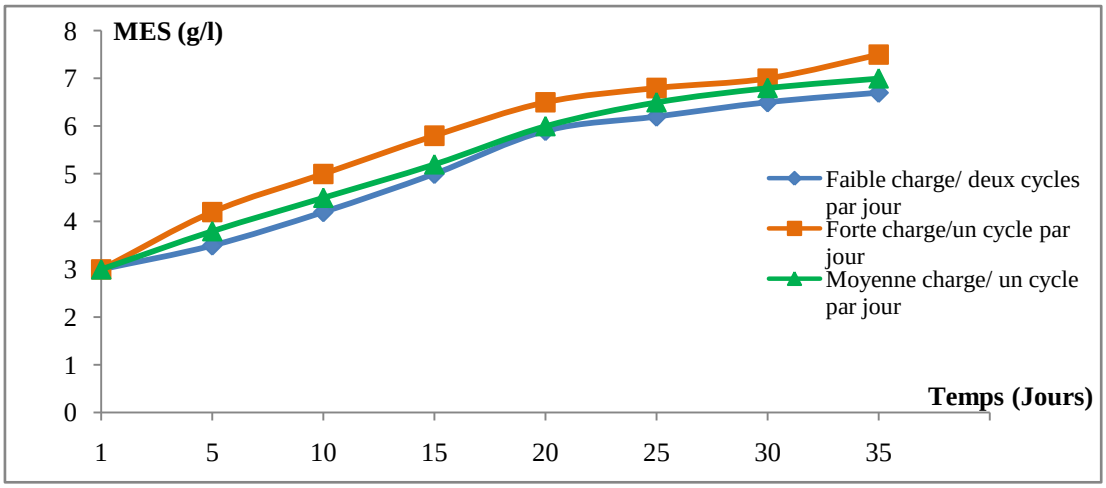


Figure 26 : Evolution des MES dans le SBR en fonction de la charge organique volumique et le nombre de cycles par jour

II-1-1-2 Indice des boues et la vitesse de décantation

L'Indice des boues (IB) ou Indice de Mohlman (**Figure 27**) reflète la qualité de la décantation dans le réacteur, d'où il doit être compris entre 50 et 150 ml/g pour une meilleure décantation. Un IB inférieur à 50 ml/g indique une mauvaise décantation à cause d'un manque des bactéries filamenteuses responsables de la formation des bioflocs. Tandis qu'un IB supérieur à 150 ml/g, indique que ces bactéries sont présentes en excès. La présence des bactéries filamenteuses en grande quantité provoque la formation de la mousse ou le phénomène de foisonnement, qui empêche le traitement.

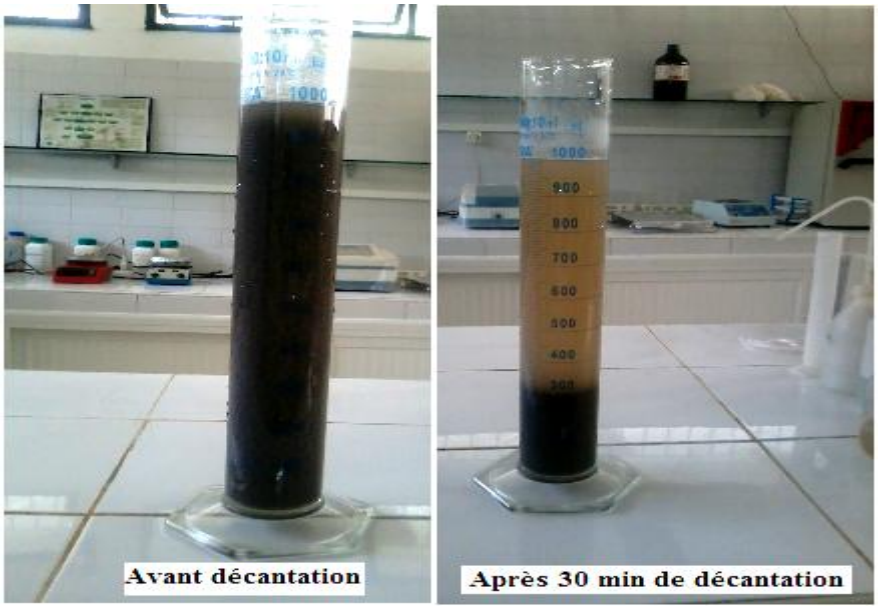


Figure 27 : Image prise lors de la détermination de l'Indice des boues

D'après le **tableau 21**, nous constatons que l'indice des boues (IB) était compris entre 50 et 150 ml/g pour les trois charges organiques volumiques utilisées. De plus, la vitesse de décantation était presque la même en utilisant les trois charges volumiques. Les valeurs moyennes d'indice des boues indiquent la présence des bactéries filamenteuses en bonne quantité, et par conséquent, l'absence du phénomène de foisonnement. Ceci reflète alors la bonne décantation au niveau du réacteur, et par la suite la bonne séparation liquide/solide.

Tableau 21 : Valeurs moyennes de l'Indice des boues et de la vitesse de décantation durant 30 jours de traitement et en fonction de la charge organique volumique appliquée

	Faible charge/ deux cycles par jour	Moyenne charge/ un cycle par jour	Forte charge/ un cycle par jour
IB (ml/g)	96 ± 4,8	104 ± 2	120 ± 5
Vitesse de décantation (ml/min)	13 ± 0,2	13 ± 0,5	14 ± 1

II-1-1-3 Observation microscopique des boues

La **figure 28** illustre l'aspect microscopique des boues activées utilisées. Nous constatons la présence des divers micro-organismes, à savoir, les bactéries filamenteuses, les bactéries, les protozoaires ciliés, les amibes…etc. Cette diversité microbienne indique que ces boues activées sont jeunes. La **figure 28** met en évidence la formation de biofloc par tous ces micro-organismes. Ces bioflocs vont contribuer à la bonne séparation solide/liquide durant le traitement.

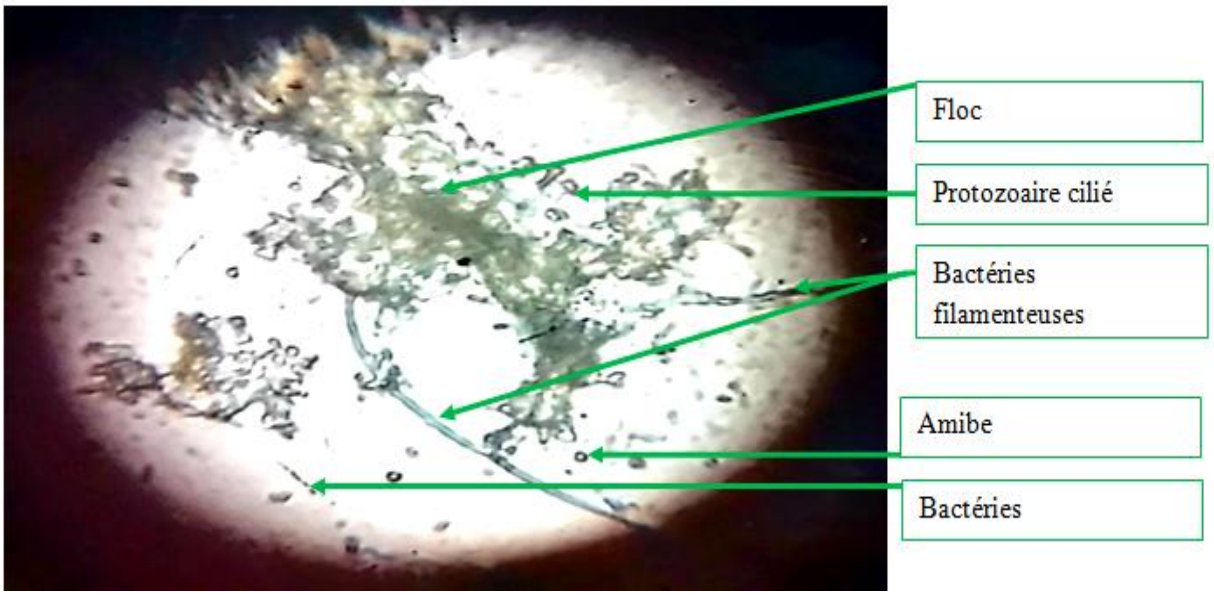


Figure 28 : Image illustrative d'aspect microscopique des boues activées

II-1-2 Liqueur mixte

II-1-2-1 Température

Le réacteur avait généralement une température ambiante, qui oscille autour de 25 ± 2 °C. Cette température mésophile est adéquate pour la croissance et la multiplication des micro-organismes de la boue activée. Selon Ghunmi et Jamrah (2006), une température de 20 à 37 °C augmente l'activité microbienne, mais au de là de 37°c, cette activité diminue.

II-1-2-2 pH

Le pH de la liqueur mixte varie aux alentours de 7,4 ± 0,1 au début du cycle de traitement, puis cette valeur augmente légèrement aux environs de 7,7 ± 0,05 à la fin du cycle. Ces valeurs de pH sont optimales pour une bonne croissance bactérienne (Acharya et *al.*, 2008).

II-1-2-3 Oxygène dissous

La **figure 29** montre l'évolution de la concentration de l'oxygène dissous durant un cycle de traitement en fonction de la charge organique volumique appliquée. Pour les trois charges volumiques utilisées, la concentration d'oxygène dissous était comprise entre 3 et 7 mg/l, d'où une augmentation a été révélée lors de la phase d'aération, suivie d'une diminution lors de la phase de décantation. Le cycle du traitement a duré 24 h en utilisant une moyenne et une forte charge volumique, et 12 h en utilisant une faible charge volumique. Ceci explique l'allure des courbes de la **figure 29**, dont chaque cycle de traitement est caractérisé par une augmentation puis une diminution.

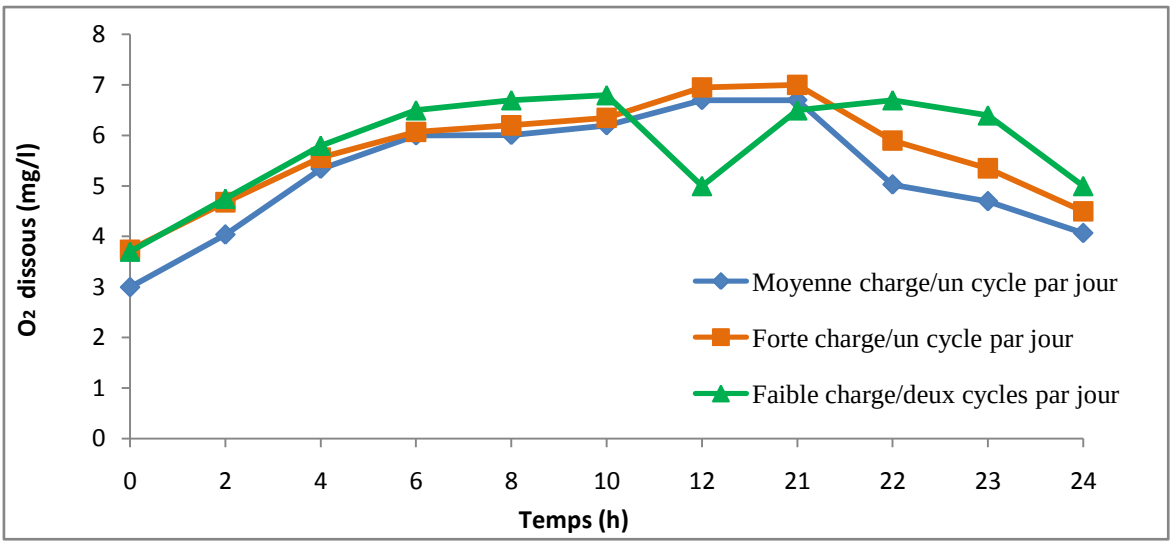


Figure 29: Evolution de l'oxygène dissous dans le réacteur en fonction de la charge organique volumique et durant un cycle de traitement

La diminution est expliquée par l'absence de l'apport de l'oxygène, alors que l'augmentation est due probablement à la biodégradation de la DCO. Ces résultats concordent avec ceux trouvés par d'autres chercheurs (Lefebvre et *al.*, 2005 ; Faouzi et *al.*, 2012 ; Shriwastav et *al.*, 2017; Elkarrach et *al.*, 2018). Ils ont montré qu'une concentration comprise entre 3 et 6 mg/l d'O_2 dissous est optimale pour une bonne aération. Cependant, les valeurs de la **figure 29** ci-dessus révèlent la bonne aération de notre réacteur.

II-2 Résultats du traitement de l'effluent composite de tannerie par le SBR

Afin d'évaluer la performance du traitement des effluents de tanneries par le procédé SBR, des analyses physico-chimiques, métalliques et microbiologiques, ont été effectuées au début et à la fin de chaque cycle de traitement. Ensuite, les taux d'abattement ont été calculés pour chaque paramètre. L'effet de la charge organique volumique sur l'efficacité du traitement, a été aussi étudié, dont trois charges volumiques ont été appliquées, à savoir, une moyenne charge en un cycle par jour (0,7 Kg de DCO/Jour/m^3), une forte charge en un cycle par jour (1,5 Kg de DCO/Jour/m^3) et une faible charge en deux cycles par jour (0,3 Kg de DCO/Jour/m^3).

II-2-1 Abattement des paramètres physico-chimiques durant le traitement par le SBR

Les résultats des analyses physico-chimiques sont présentés dans le **tableau 22** et les taux d'abattement des paramètres physico-chimiques ont montrés dans la **figure 30**.

Alors, les résultats des analyses physico-chimiques, montrent, une légère augmentation du pH pour les trois charges volumiques appliquées. Cette augmentation est accompagnée par une diminution des nitrates. Ceci pourrait être justifié par la libération du groupement OH^- dans le milieu extérieur durant l'étape de la dénitrification (Cassellas et *al.*, 2002). Ces résultats correspondent à ceux trouvés par d'autres chercheurs (Faouzi et *al.*, 2012; El Fadel et *al.*, 2013 ; Elkarrach et *al.*, 2018 ; Elkarrach et *al.*, 2020a). Malgré cette augmentation, l'effluent traité final répond aux normes Marocaines de rejet.

Une réduction a été révélée pour les autres paramètres étudiés, avec des taux d'abattement élevés en utilisant une moyenne charge, une faible ainsi qu'une forte charge (**Figure 30**).

-La demande chimique en oxygène (DCO) :

La DCO a atteint les concentrations finales de 140 ± 2,5, 621 ± 32,1 et 90,1 ± 0,1 mg d'O_2/L respectivement pour les trois charges volumiques (la moyenne, la forte et la faible). En effet, l'effluent traité n'a pas répondu aux normes Marocaines de rejet en appliquant la forte charge

volumique. Tandis que la faible charge a donné un effluent traité et a répondu largement aux normes de rejet. En effet, le taux d'abattement de la DCO est de l'ordre de 98,18%. Ce taux d'abattement est confirmé par d'autres études (Torrijos et *al.*, 1998 ; Moletta et *al.*, 1999 ; Corthando, 2004), dans lesquelles il est mentionné que le système SBR peut éliminer 98% de la charge polluante. Quant à la moyenne charge, le taux d'abattement de la DCO varie aussi aux alentours de 98%, mais la concentration finale (140 ± 2,5 mg d'O_2/L) est loin de la norme de rejet publiée en 2013. De ce fait, les boues activées ont été bien adaptées avec une faible charge organique volumique que les autres charges appliquées.

Tableau 22 : Valeurs moyennes des analyses physico-chimiques durant 30 jours du traitement de l'effluent composite de tannerie en fonction de la charge organique volumique appliquée

Paramètres	Moyenne charge/un cycle par jour		Forte charge/ un cycle par jour		Faible charge/ deux cycles par jour		Normes Marocaines de rejet (Bulletin officiel)	
	Entrée du SBR	Sortie du SBR	Entrée du SBR	Sortie du SBR	Entrée du SBR	Sortie du SBR	2013	2018
pH	7,64 ± 0,1	7,79 ± 0,07	7,73 ± 0,05	7,89 ± 0,06	7,4 ± 0,3	7,59 ± 0,2	6,5-8,5	5,5-9,5
CE (mS/cm)	22 ± 1	2,5 ± 0,1	23 ± 2,1	4,5 ± 0,2	18 ± 1	1,5 ± 0,3	2,7	2,7
MES (mg/L)	5200 ± 50	190 ± 10	5800 ± 60,5	530 ± 20,5	4021,3 ± 60	80 ± 3	30	100
DCO (mg d'O_2 /L)	5912 ± 24,5	140 ± 2,5	6000 ± 64,2	621 ± 32,1	4933,4 ± 100	90,1 ± 0,1	120	500
DBO_5 (mg d'O_2 /L)	1500 ± 10,3	49 ± 2,2	1550 ± 21,6	60 ± 1,2	1450 ± 40	30 ± 1	40	100
NTK (mg/L)	340 ± 8,4	10,3 ±0,2	380 ± 37,2	23 ± 0,4	286 ± 1.4	3 ± 0,5	40	40
NH_4^+ (mg/L)	108,56 ± 2,3	1,32 ± 0,1	180,86 ± 3,2	2,97 ± 0,4	80,4 ± 0,2	0,35 ± 0,04	40	-
NO_3^- (mg/L)	56,3 ± 3,2	0,86 ± 0,03	88,67 ± 2,4	1,56 ± 0,06	42,85 ± 0,24	0,07 ± 0,04	40	-
PO_4^{3-} (mg/L)	4,14 ± 0,4	0,21 ± 0,2	6,89 ±0,45	0,9 ± 0,2	2,3 ± 0,3	0,06 ± 0,005	-	-
SO_4^{2-} (mg/L)	2062 ± 21,4	280,6 ± 2,3	2598.4 ± 32,3	496.7 ± 3,2	1876 ± 10,2	176 ± 1.3	500	600
S^{2-} (mg/L)	170,4 ± 1,2	1,42 ± 0,2	185,6 ± 1,45	2,15 ± 0,4	140 ± 3	0,6 ± 0,05	0,5	1

En revanche, ces taux d'abattement obtenus par la moyenne charge sont supérieurs à ceux trouvés par Ganesh et *al.* (2006). Cette différence pourrait être attribuée à la durée du cycle du traitement, d'où notre cycle a duré 24h tandis que Ganesh et *al.* (2006) ont utilisé 12h seulement comme une durée du cycle de traitement. En ce qui concerne le taux d'abattement de la DCO de la forte charge, qui est de l'ordre de 89,6%, il pourrait être expliqué par la toxicité de l'effluent de tannerie. On pourrait déduire que la toxicité de l'effluent augmente lorsque la charge organique volumique utilisée est élevée. Néanmoins, ce taux d'abattement est supérieur à celui obtenu par des procédés physico-chimiques, à savoir, la coagulation chimique (85-88%) (Song et *al.*, 2003), et l'adsorption sur charbon actif (71%) (Kanawade, 2014). Alors, on pourrait dire que le procédé SBR s'avère très performant et pourrait remplacer ces techniques coûteuses.

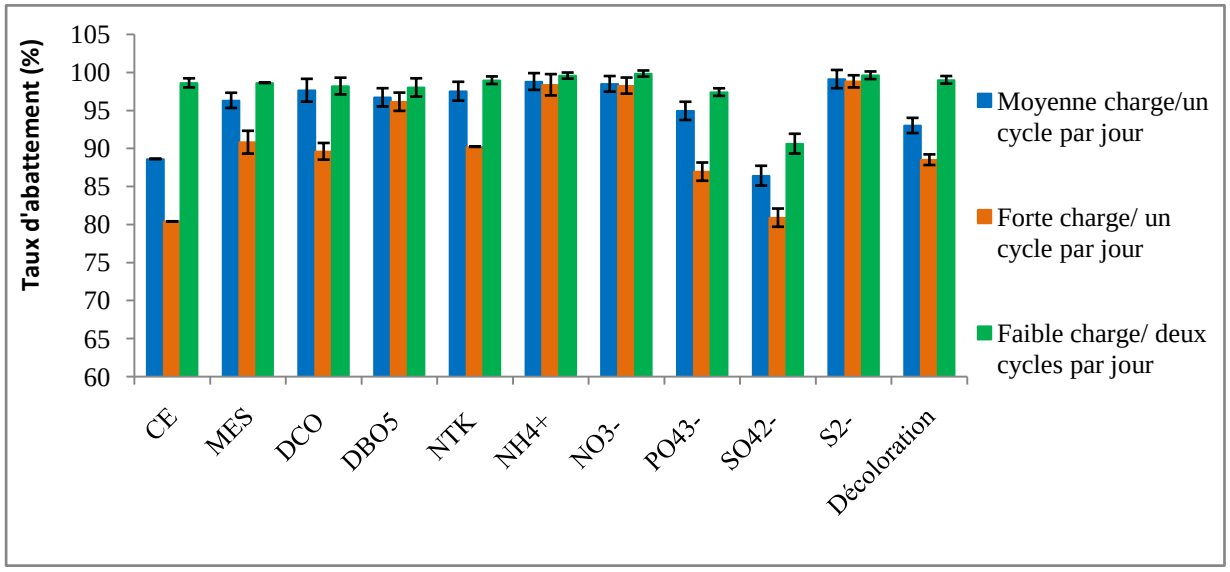


Figure 30: Taux d'abattements moyens des paramètres physico-chimiques obtenus par le procédé SBR en fonction de la charge organique volumique appliquée

-La demande biologique en oxygène (DBO_5) :

La DBO_5 a été diminuée à 30 ± 1, 60 ± 1,2 et 49 ± 2,2 mg d'O_2/L en appliquant la faible, la moyenne et la forte charge volumique respectivement. De ce fait, la faible charge volumique a donné un effluent traité qui répond parfaitement aux normes Marocaines de rejet (Elkarrach et *al.*, 2020a). Bien que la moyenne et la forte charge n'aient pas pu satisfaire la stricte norme de rejet publiée en 2013, mais elles ont répondu à la norme de rejet publiée en 2018. Entre autres, les taux d'abattements obtenus sont élevés et de l'ordre de 96,7%, 96,12% et 98% respectivement pour la moyenne, la forte et la faible charge. Ces taux d'abattement sont en concordance avec ceux mentionnés par CPHEEO et *al.* (2012) et qui ont indiqué que le SBR

peut éliminer 89 à 98% de la DBO_5. De plus, les taux d'abattement obtenus dans cette étude, sont supérieurs à ceux trouvés par Sundara et *al.* (2010). Cette différence pourrait être due à la nature de l'effluent brut de tannerie et à la qualité des boues activées utilisées.

-La conductivité électrique (CE) :

Concernant la conductivité électrique, sa teneur finale était aux environs de 2,5 ± 0,1, 4,5 ± 0,2 et 1,5 ± 0,3 mS/cm respectivement pour la moyenne, la forte et la faible charge (**Tableau 22**). En conséquence, l'effluent traité ; en appliquant la moyenne et la faible charge volumique ; a répondu largement aux normes Marocaines de rejet, qui exigent une teneur en conductivité électrique de 2,7 mS/cm. Quant à la forte charge volumique, son application a donné un effluent traité qui est loin des normes Marocaines de rejet, quoique le taux d'abattement ait été de l'ordre de 80,4% en utilisant ladite charge. En fait, les taux d'abattement obtenus dépassent 85% et 92% pour la moyenne et la faible charge respectivement. D'ailleurs, les taux d'abattement obtenus par le SBR ont été élevés, tandis que la coagulation chimique peut augmenter la concentration de la conductivité électrique en ajoutant le coagulant (Tchamango et *al.*, 2016).

-Les matières en suspension (MES) :

Concernant les matières en suspension, leur concentration a baissé à 190 ± 10, 530 ± 20,5 et 80 ± 3 mg/L respectivement pour la moyenne, la forte et la faible charge volumique. L'application de la forte et de la moyenne charge volumique a généré un effluent qui est hors des normes Marocaines de rejet, malgré que les taux d'abattement ont été 90,8 et 96,3% respectivement. Quant à la faible charge, elle a pu satisfaire la norme marocaine de rejet publiée en 2018 avec un taux d'abattement de 98,6%. En effet, ces taux d'abattement obtenus concordent avec ceux trouvés par CPHEEO et *al.* (2012), qui ont signalé que le procédé SBR peut éliminer 85 à 97% des MES. Bien évidemment, nos taux d'abattement étaient plus élevés par rapport à ceux trouvés par Lefebvre et *al.* (2005) et Faouzi et *al.* (2012).

Par conséquent, les taux d'abattements élevés de la DCO, la DBO_5, la CE et les MES ; obtenus en appliquant une faible, une moyenne ou une forte charge volumique ; pourraient être liés à la formation des bio-flocs bactériens. Ces bioflocs correspondent à des agrégats de microbes bio-floculés, qui ont été constitués par des microbes (**Figure 28**), des particules inertes, des particules biodégradables et des polymères extracellulaires. Ces bioflocs pourraient se décanter, et faciliteraient la séparation solide/liquide. De même, ils peuvent adsorber les composés organiques et inorganiques, et par conséquent, contribueraient à une

augmentation de la performance du procédé SBR en matière d'élimination des substances polluantes.

-Les composés azotés :

La teneur en NTK a été diminuée en utilisant les trois charges volumiques, d'où la concentration finale a atteint 10,3 ± 0,2, 23 ± 0,4 et 3 ± 0,5 mg/L respectivement pour la moyenne, la forte et la faible charge. La baisse du NTK était accompagnée de la diminution de l'ammonium et des nitrates aussi, avec des taux d'abattement qui dépassent 98% pour les trois charges volumiques. De ce fait, l'effluent traité a pu satisfaire les normes Marocaines de rejet en appliquant les trois charges volumiques. D'autre part, nos taux d'abattement ont été supérieurs à ceux trouvés par d'autres chercheurs (Lefebvre et *al.*, 2005 ; Ganesh et *al.*, 2006; Faouzi et *al.*, 2012). Ces taux d'abattement importants pourraient être expliqués par l'aération prolongée, qui favorise l'oxydation des ions ammonium en ions nitrite puis en ions nitrate par la nitrification. Ce processus biologique est assuré par des micro-organismes nitrificateurs de la boue tels que *Nitrosomonas, Nitrobacter* et *Nitrosolobus* (Elkarrach et *al.*, 2018). En effet, lors de la phase de décantation, une bonne partie d'azote est éliminée par ces micro-organismes pour assurer leur propre métabolisme, alors qu'une autre partie d'azote est éliminée sous forme d'azote gazeux par une flore banale anaérobie facultative telle que *Pseudomonas denitrificans.* Cette dénitrification nécessite une source de carbone pouvant provenir soit de l'effluent à traiter (dénitrification exogène) (Metcalf, 1991), soit d'une source de carbone associée aux micro-organismes dénitrificateurs (dénitrification endogène) (Christensen et *al.*, 1978). Par ailleurs, une dénitrification en aérobie a été observée, chose qui reste très bénéfique par rapport à l'anoxie et peut réduire les coûts d'une station d'épuration. En conséquence, ceci mérite une étude approfondie qui fera l'objectif du chapitre V.

- Les ions ortho-phosphates (PO_4^{3-}) :

Quant aux ions ortho-phosphates, leur concentration finale a atteint 0,21 ± 0,2, 0,9 ± 0,2 et 0,06 ± 0,05 mg/L respectivement pour la moyenne, la forte et la faible charge. Cette diminution était avec des taux d'abattement élevés, notamment 94,92%, 86,93% et 97,39% pour la moyenne, la forte et la faible charge respectivement. Ceci concorde avec celui trouvé par Lefebvre et *al.* (2004), qui ont obtenu également un taux d'abattement d'ortho-phosphates supérieur à 93%. Ces rendements épuratoires pourraient être liés à l'assimilation des ortho-phosphates par les micro-organismes de la boue (Lefebre et *al.*, 2005 ; Sundara et *al.*, 2010). Pourtant, une bonne déphosphatation exige l'ajout d'une phase anoxique avant la phase

aérobie (Tsuneda et *al.*, 2006). En effet, les concentrations finales obtenues en appliquant les trois charges volumiques ont pu répondre aux normes Marocaines de rejet.

-Les sulfates et les sulfures :

Concernant les sulfates, leurs teneurs finales ont été inférieures à 500 et 600 mg/L exigés par les normes Marocaines de rejet en utilisant les trois charges organiques volumiques. Quant aux ions sulfure, leur concentration a été diminuée à 1,42 ± 0,2, 2,15 ± 0,4 et 0,6 ± 0,05 mg/L respectivement pour la moyenne, la forte et la faible charge. Bien évidemment, la moyenne et la forte charge volumique n'ont pas pu satisfaire les normes de rejet, tandis que la faible charge a pu répondre à ces normes avec un taux d'abattement de 99%. Malgré que la forte et la moyenne charge n'ont pas donné un effluent traité qui répond aux normes, mais elles ont montré également des taux d'abattement élevés, à savoir, 88,5% et 93% respectivement. Ces rendements épuratoires sont supérieurs à ceux trouvés par Omor et *al.* (2017), qui ont appliqué le procédé de précipitation pour éliminer les sulfures. Cet abattement de sulfates et de sulfures peut être expliqué probablement par l'oxydation de ces ions par des micro-organismes en aérobie ou par des micro-organismes chimiotrophes en anaérobie tels que *Thiobacillus, Pseudomonas*. En effet, ces micro-organismes utilisent le carbone inorganique comme source de carbone et d'énergie pour l'oxydation des composés minéraux réduits (Widdel, 1988). Certains micro-organismes font l'oxydation des sulfures en sulfates, tandis que d'autres font la réduction des sulfates en sulfures. Les sulfates peuvent être assimilés par les micro-organismes, dont l'affinité du transporteur pour les sulfates varie en fonction de leur concentration extracellulaire (l'affinité est plus grande à faible concentration) (Boshoff, 2004).

-La décoloration

Les taux de décoloration obtenus ont atteint 93%, 88,5% et 99% respectivement pour la moyenne, la forte et la faible charge **(Figures 30 et 31**). Ces rendements sont supérieurs à ceux trouvés par Song et *al.* (2003) et Tchamango et *al.* (2016), qui ont utilisé des procédés chimiques. Le taux de décoloration augmente en parallèle avec la diminution de la DCO et les MES pour les trois charges appliquées. Ceci pourrait être attribué à la performance des boues et à leur adaptation avec notre effluent.

Cependant, tous ces paramètres physico-chimiques ont subi une diminution avec des taux d'abattement élevés en utilisant les trois charges volumiques. Toutefois, le test ANOVA à un facteur a montré que la charge volumique a un effet très significatif sur la performance du traitement par le procédé SBR ($P < 0,05$). De même, le t-test a montré que la faible charge a

un effet très significatif sur les taux d'abattement par rapport à la moyenne et à la forte charge volumique ($P < 0,05$).

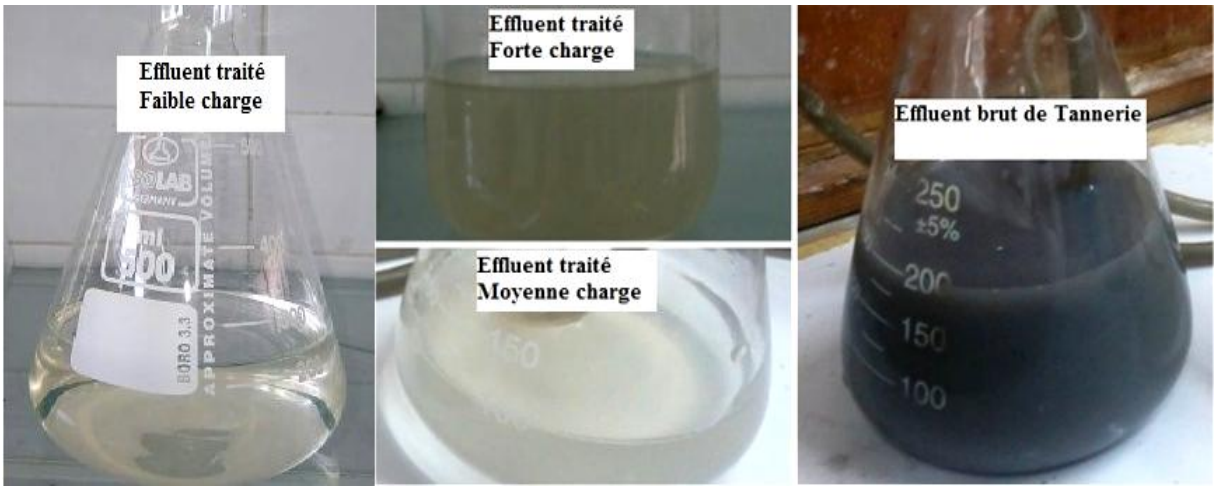


Figure 31 : Taux de décoloration de l'effluent composite de tannerie en fonction de la charge organique volumique appliquée

II-2-2 Abattement des paramètres métalliques

Les résultats des analyses métalliques avant et après traitement par le SBR sont présentés dans le **tableau 23**. Pour les trois charges organiques utilisées, l'aluminium, le fer et le cadmium ont été diminués, d'où l'effluent traité a répondu aux normes Marocaines de rejet.

Tableau 23 : Valeurs moyennes des analyses métalliques durant 30 jours du traitement de l'effluent composite de tannerie en fonction de la charge organique volumique appliquée

Paramètres	Moyenne charge/un cycle par jour		Forte charge/ un cycle par jour		Faible charge/ deux cycles par jour		Normes Marocaines de rejet (Bulletin officiel)	
	Entrée du SBR	Sortie du SBR	Entrée du SBR	Sortie du SBR	Entrée du SBR	Sortie du SBR	2013	2018
Al (mg/L)	3,4 ± 0,2	0,01 ± 0,001	4,2 ± 0,1	0,09 ± 0,001	1,03 ± 0,1	< 0,001	5	10
Cr(T) (mg/L)	20,13 ± 1	1,32 ± 0,1	23,93 ± 1,1	2,52 ± 0,2	12,4 ± 0,2	0,484 ± 0,01	0,5	2
Cr(VI) (mg/L)	14,3 ± 1,2	1,02 ± 0,06	18,21 ± 0,4	2,1 ± 0,01	6,2 ± 0,1	0,2 ± 0,004	0,1	0,2
Fe (mg/L)	1,394 ± 0,04	0,09 ± 0,001	2,1 ± 0,04	0,09 ± 0,001	0,03 ± 0,001	< 0,001	5	5
Cd (mg/L)	0,2 ± 0,01	0,09 ± 0,001	1,1 ± 0,01	0,09 ± 0,001	0,04 ± 0,001	< 0,001	0,2	0,25

Concernant l'abattement du chrome (**Figure 32**), les taux d'abattement obtenus ; en utilisant la forte charge volumique ; ont été 89,46 et 88,46% respectivement pour le chrome total et le chrome hexavalent. Pourtant, les concentrations finales de ces derniers n'ont pas répondu aux normes Marocaines de rejet. Pour la moyenne charge, l'effluent traité a pu répondre à la norme de rejet publiée en 2018 en termes du chrome total, mais il n'a pas pu satisfaire les normes de rejet en termes du chrome VI. Quant à la faible charge, les taux d'abattement ont atteint 96,1 et 96,77% respectivement pour le Cr(T) et le Cr(VI), et l'effluent traité répond généralement aux normes de rejet. En effet, ces taux d'abattement obtenus en appliquant les trois charges volumiques étaient plus élevés par rapport à ceux obtenus par Sundara et *al.* (2010) et Ansari et Malik (2007). Cet abattement des métaux lourds pourrait être justifié par la biosorption et/ou la bioaccumulation de ces métaux par les bactéries de la boue activée. De plus, la biosorption peut être effectuée soit par complexation, coordination, échange d'ions, chélation, ou adsorption (Kang et *al.*, 2007). En effet, les parois cellulaires et les enveloppes des micro-organismes sont les structures responsables de la bio-sorption car elles contiennent des groupes carboxyliques qui peuvent capter les métaux lourds. Récemment, plusieurs études sur la biosorption des métaux lourds par des bactéries, des champignons et des levures, ont été effectuées (Jacques et *al.*, 2007). A titre d'exemple, la bactérie *Bacillus licheniformis*, isolée de la province du Hunan en Chine, a été utilisée pour piéger le Cr(VI) à partir des solutions aqueuses (Jacques et *al.*, 2007).

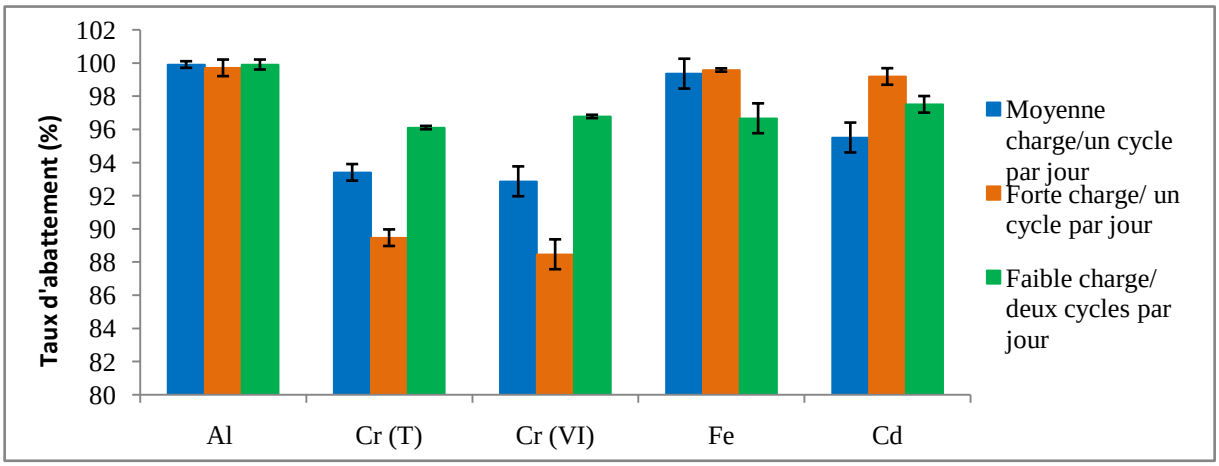


Figure 32: Taux d'abattements moyens des métaux lourds obtenus par le procédé SBR en fonction de la charge organique volumique appliquée

De même, le test ANOVA à un facteur a révélé que la charge organique volumique a un effet très significatif sur l'abattement du chrome total, ainsi que le chrome hexavalent ($P < 0,05$). D'autre part, le t-test a montré que la faible charge est différente statistiquement de la

moyenne et de la forte charge, d'où elle a eu un effet très significatif sur la performance du traitement.

II-2-3 Abattement des paramètres microbiologiques

La **figure 33** représente les résultats des taux d'abattement des germes microbiens par le SBR en fonction de la charge volumique. Un abattement de 100% des germes fécaux (Coliformes fécaux, streptocoques fécaux et les staphylocoques) a été révélé pour les trois charges volumiques. Pour les autres germes (FMAT, coliformes totaux, levures et champignons), leur abattement a dépassé 98% pour les trois charges volumiques appliquées. Ces taux d'abattement correspondent à ceux trouvés par Laidi et *al.* (2017). Ceci pourrait être expliqué par la décantation de ces germes à travers les bioflocs formés (**Figure 28**).

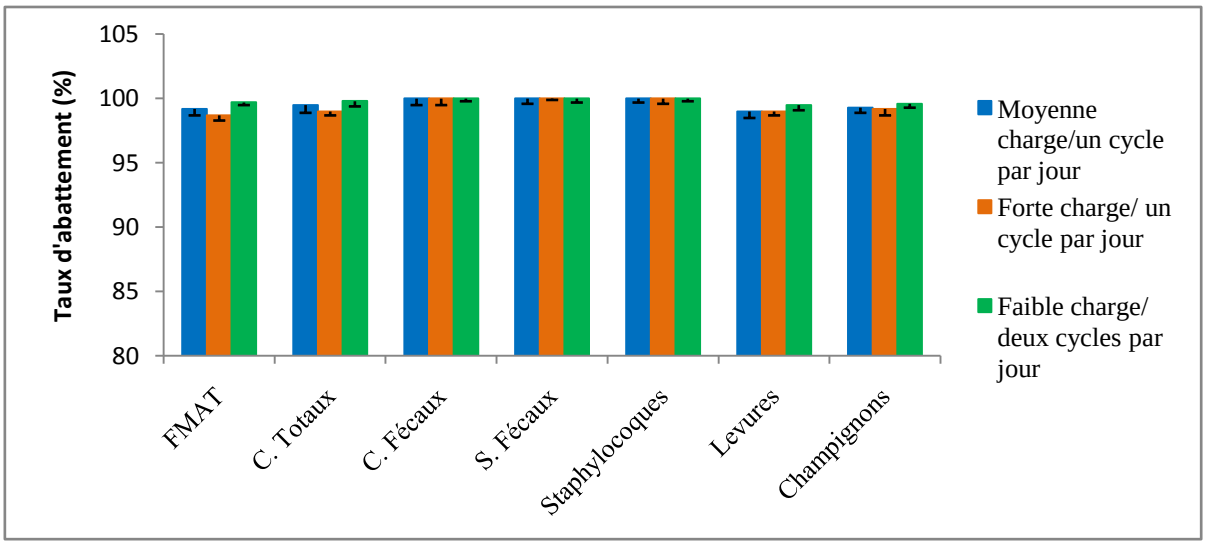


Figure 33 : Taux d'abattements moyens des germes microbiens par le procédé SBR en fonction de la charge organique volumique appliquée

En fait, le test ANOVA à un facteur a montré que la charge volumique organique n'a pas un effet significatif sur l'abattement des germes microbiens par le SBR ($P > 0,05$).

III-Bio-augmentation

III-1 Aspect morphologique et microscopique des souches isolées

Trois souches ont été isolées (K1, K2 et K 3) à partir de l'effluent de tannerie. Quant aux colonies, elles ont été toutes blanches et opaques. De plus, la souche K2 avait une forme circulaire et bombée, K1 avait une forme irrégulière et plate, tandis que la K3 a eu une forme circulaire et plate.

La coloration de Gram a montré que les trois souches isolées (K1, K2 et K3) avaient une forme bacille. Ainsi, les souches K1 et K3 ont été des bactéries à Gram positives, alors que la souche K2 a été une bactérie à Gram négative.

III-2 Test de bio-augmentation

III-2-1 Evolution de la croissance en fonction du temps et des concentrations de souches

Les trois souches isolées (K1, K2 et K3) et le consortium ont eu une bonne croissance durant les premières 20 h d'incubation (**Figure 34 (a-d)**). Ceci pourrait être expliqué par l'adaptation de ces souches avec cet effluent de tannerie, particulièrement que cet effluent de tannerie analysé avait une forte charge organique. Cette charge a été probablement une source d'éléments nutritifs pour leur croissance, et bien précisément une source de carbone. Malgré que cet effluent ait une forte teneur en chrome total et hexavalent, cette concentration n'a pas empêché la croissance de ces souches. Par conséquent, ceci pourrait montrer la forte capacité de résistance de ces souches vis-à-vis de ce métal.

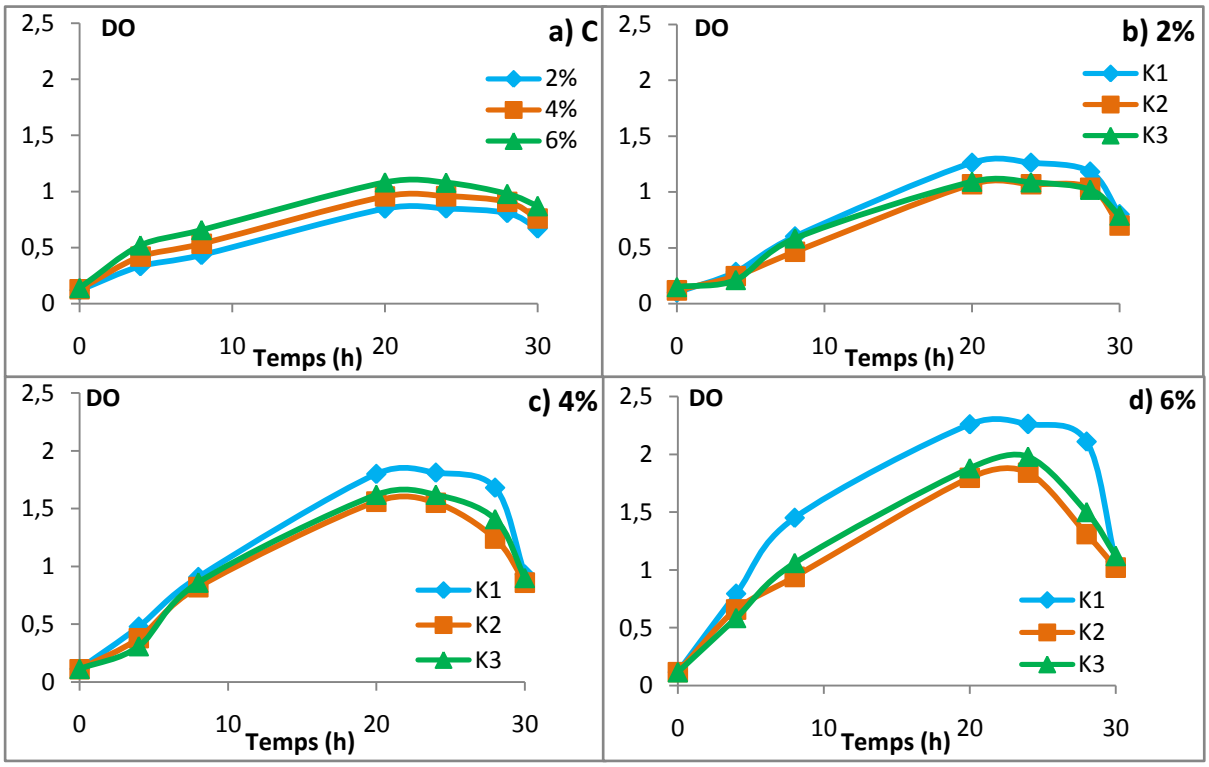


Figure 34: Evolution de la croissance des trois souches isolées (K1, K2, K3) et du consortium (C) en fonction du temps et des concentrations étudiées 2%, 4% et 6%. (**a**) Effet du consortium et ses concentrations; (**b**) Effet de la concentration bactérienne 2%; (**c**) Effet de la concentration bactérienne 4%; (**d**) Effet de la concentration bactérienne 6%.

La **figure 34** montre également que cette croissance augmente lorsque la concentration des souches ou du consortium augmente aussi. Pourtant, la croissance de chaque souche seule était plus importante par rapport au consortium pour les trois concentrations étudiées. Ceci pourrait être expliqué par l'antibiose entre les trois souches, d'où une souche ou plus peut produire une substance toxique, et par la suite, la destruction des autres souches. Par ailleurs, la souche K1 a eu une croissance plus élevée par rapport aux souches K2 et K3 pour les trois concentrations bactériennes, tandis que les souches K2 et K3 ont eu presque la même croissance (**Figure 34 (b-d)**).

Pour chaque concentration bactérienne, le test ANOVA à un facteur a montré que les trois souches et le consortium avaient statistiquement la même croissance ($P > 0,05$). Le même test statistique a révélé que la concentration bactérienne a un effet significatif sur la croissance ($P < 0,05$). En fait, le t-test a montré que la concentration bactérienne 6% diffère significativement des concentrations 2% et 4% ($P < 0,05$). Ces résultats concordent avec ceux publiés par Elkarrach et *al.* (2020b).

III-2-2 Evolution de la DCO

La **figure 35** montre la diminution de la DCO pour les trois souches ainsi que le consortium, pour les trois concentrations bactériennes durant les premières 24h. Après 24h, une augmentation de la DCO a été avérée pour les trois concentrations des souches et du consortium. En outre, la concentration de la DCO est restée constante lors de l'incubation pour le témoin négatif. Ceci pourrait montrer la capacité d'épuration de nos souches isolées et que l'effluent de tannerie a été biodégradé par ces dernières. Par conséquent, les substances polluantes de cet effluent ont été utilisées comme des nutriments pour ces souches, chose qui pourrait expliquer la croissance de ces souches observée sur la **Figure 34** (Elkarrach et *al.*, 2020b).

En effet, l'augmentation de la concentration de la DCO après 24h pour les trois souches et le consortium en utilisant les trois concentrations, a été simultanée avec la diminution de la croissance (**Figures 34 et 35**). Ceci nous permettrait de conclure que la dégradation de cet effluent est liée à la croissance de ses souches. Les taux d'abattement ont été augmentés lorsque la concentration des souches ou du consortium augmente du 2% au 6%. Ainsi, les taux d'abattement obtenus par le consortium ont été inférieurs à ceux obtenus par les souches seules pour les trois concentrations bactériennes. Ceci pourrait renforcer l'hypothèse de l'antibiose entre les trois souches, et aussi il pourrait être lié à la faible croissance observée sur la **figure 34**.

D'autre part, la souche K1 a donné les meilleurs taux d'abattement par rapport aux souches (K2 et K3) et au consortium pour les trois concentrations. Les taux d'abattement obtenus par cette K1 durant 24 h ont été 67,32%, 72,55% et 73,37% respectivement pour 2%, 4% et 6%. Ces taux d'abattement sont supérieurs par rapport à ceux obtenus par Fernandez et *al.* (2019). Ces chercheurs ont utilisé *Acinetobacter guillouiae* et *Bacillus sp.* pour le traitement des effluents de tannerie. D'ailleurs, les souches K2 et K3 ont aussi montré une bonne capacité épuratrice.

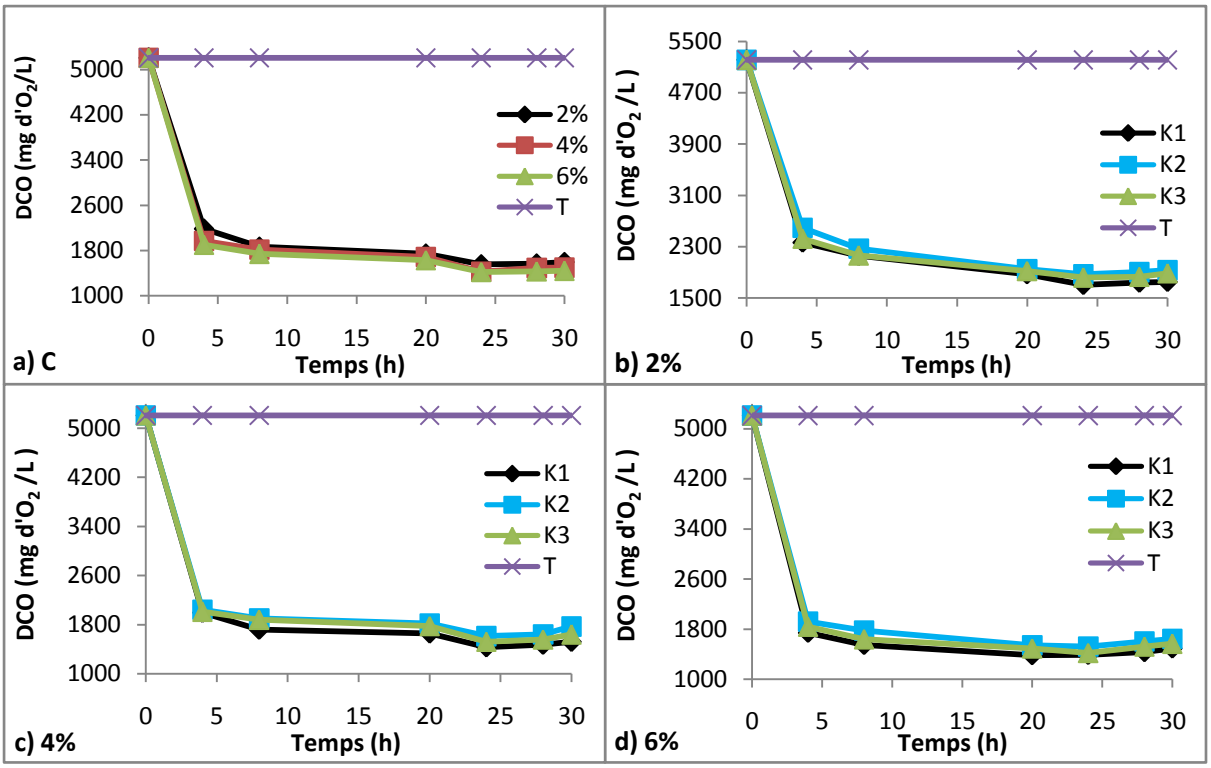


Figure 35 : Evolution de la concentration de la DCO en fonction du temps, des souches et leur consortium. (**a**) Effet du consortium et ses concentrations; (**b**) Effet de la concentration bactérienne 2%; (**c**) Effet de la concentration bactérienne 4%; (**d**) Effet de la concentration bactérienne 6%.

Le test ANOVA à deux facteurs a été en accordance avec le test ANOVA à un facteur, dont ils ont montré que l'abattement de la DCO n'était pas influencé par le genre de la souche ou l'utilisation de leur consortium (*P* value > 0,05). Tandis que leur concentration avait un effet significatif ($P < 0,05$). Par ailleurs, le t-test a révélé que la concentration microbienne de 6% diffère significativement des concentrations 2% et 4% ($P < 0,05$), alors que ces dernières ont eu statistiquement le même effet sur l'abattement de la DCO.

III-2-3 Evolution du chrome

Les résultats du suivi du chrome total (Cr(T)) et sa forme VI (Cr(VI)) sont présentés sur les **figures 36 et 37** respectivement. Durant l'incubation, une diminution de la teneur en chrome a été observée en utilisant les différentes souches isolées ou leur consortium. Cette diminution a été révélée en utilisant les trois différentes concentrations microbiennes étudiées. Toutefois, les concentrations du Cr(T) et du Cr(VI) sont restées constantes pendant la même durée d'incubation pour le test négatif (T). Ceci pourrait indiquer que cette réduction n'était pas chimique, mais plutôt à l'aide des bactéries. Au contraire de la DCO et de la croissance, la diminution des concentrations du Cr(T) et du Cr(VI) s'est poursuivie après les premières 24 h. Ceci pourrait montrer que cette diminution n'était pas fortement liée à la croissance ou la vie des souches.

La diminution du Cr(T) et du Cr(VI) a été importante en utilisant les souches seules par rapport au consortium (**Figures 36 et 37**). Ceci pourrait aussi renforcer l'hypothèse de l'antibiose entre les trois souches mélangées.

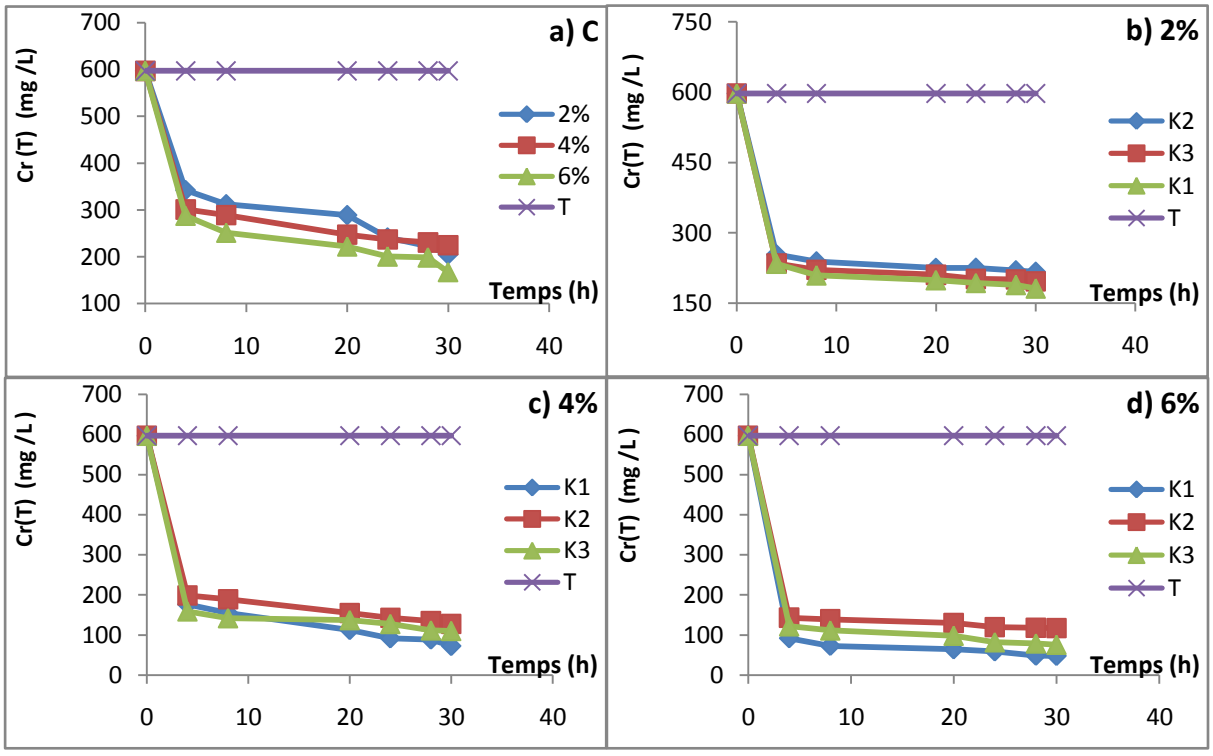


Figure 36 : Evolution du chrome total Cr(T) en fonction du temps et des concentrations des souches et du consortium. (**a**) Effet du consortium et ses concentrations; (**b**) Effet de la concentration bactérienne 2%; (**c**) Effet de la concentration bactérienne 4%; (**d**) Effet de la concentration bactérienne 6%.

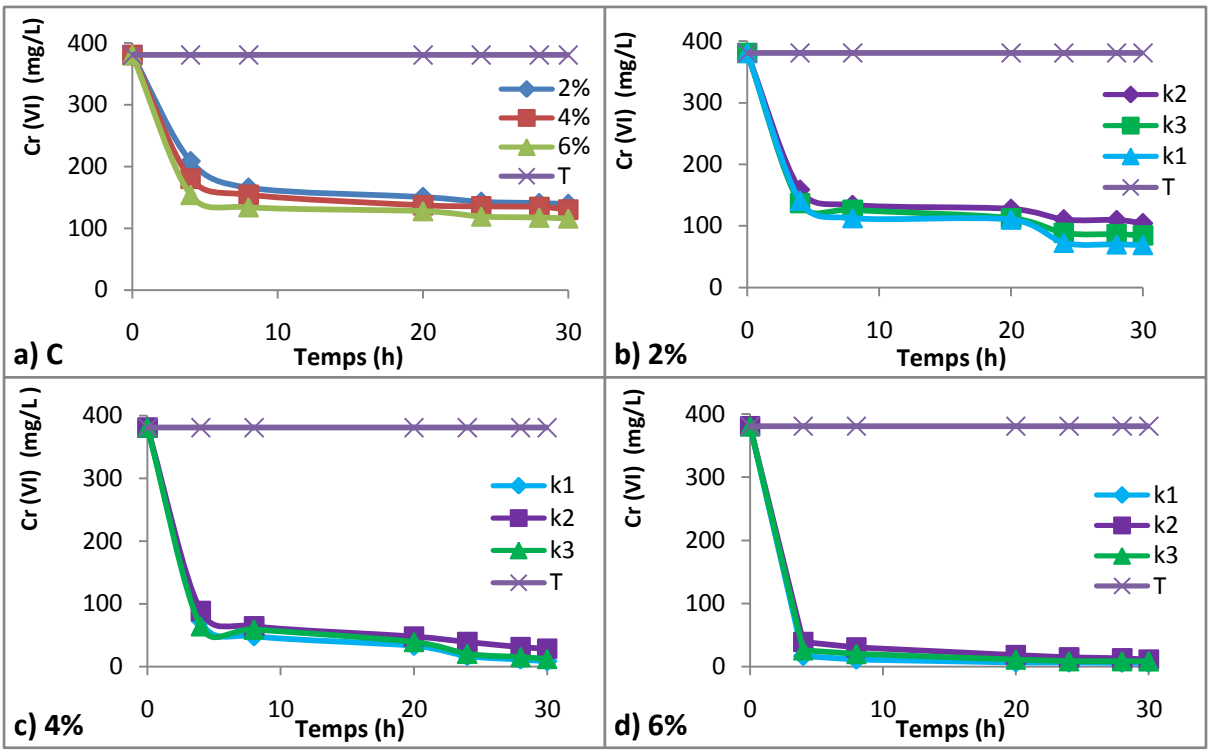


Figure 37 : Evolution du chrome IV en fonction du temps et de concentrations de souches et de consortium. (**a**) Effet du consortium et ses concentrations; (**b**) Effet de la concentration bactérienne 2%; (**c**) Effet de la concentration bactérienne 4%; (**d**) Effet de la concentration bactérienne 6%.

La souche K1 a donné les meilleurs taux d'abattement pour le Cr(T) ainsi que le Cr(VI) par rapport aux souches K2 et K3. Ces dernières ont également donné des taux d'abattement élevés et très proches. Les taux d'abattement du Cr(T) obtenus par la souche K1 ont été 63,7%, 87,78% et 91,9% respectivement pour 2%, 4% et 6%. Tandis que les taux d'abattement du Cr(VI) ont été 72,61%, 97,68% et 98,44% pour 2%, 4% et 6% respectivement, en utilisant la même souche.

Pour le Cr(T) et le Cr(VI), le test ANOVA à deux facteurs a révélé que les deux variables (souche/consortium et concentration bactérienne) avaient un effet significatif sur leur abattement ($P < 0,05$ pour les deux variables). En plus, cet effet était combiné entre ces deux facteurs (P d'interaction $< 0,05$). Quant au t-test, la concentration bactérienne a eu un impact sur l'abattement du chrome, dont la concentration 6% a eu un effet très significatif et diffère des concentrations 2% et 4% ($P < 0,05$). Le même test a montré que le consortium n'a pas eu un grand effet sur l'abattement du chrome, tandis que les trois souches seules avaient

statistiquement le même effet sur la diminution du chrome ($P > 0,05$) (Elkarrach et *al.*, 2020b).

III-3 Identification moléculaire des souches isolées

III-3-1 Extraction d'ADN

La **figure 38** représente la concentration de l'ADN extrait à partir de l'inoculum de chaque souche. Cependant, la souche K2 avait une concentration de 177,7 ng/µl, suivie par la souche K1 avec une concentration de 58,38 ng/µl, tandis que la souche K3 a eu une concentration faible qui était aux environs de 10,01 ng/µl. Ces concentrations faibles imposent l'amplification de l'ADN extrait par la réaction de PCR afin d'augmenter ces quantités d'ADN.

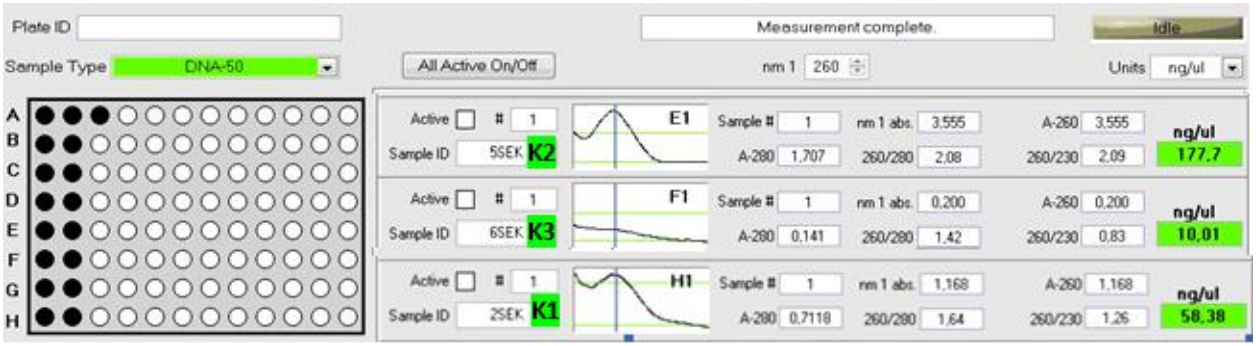


Figure 38 : Concentrations d'ADN extrait à partir des trois souches isolées

III-3-2 Electrophorèse

Après la réalisation de la réaction PCR, une migration sur un gel d'agarose à 1% en présence d'un marqueur de poids moléculaire de 1kb, a été effectuée pour visualiser l'ADN amplifié. Les résultats de l'électrophorèse sont présentés sur la **figure 39**. En conséquence, l'amplification de l'ADN extrait a été avérée, d'où la migration d'une bande de 1500 Kb a été observée pour les trois souches.

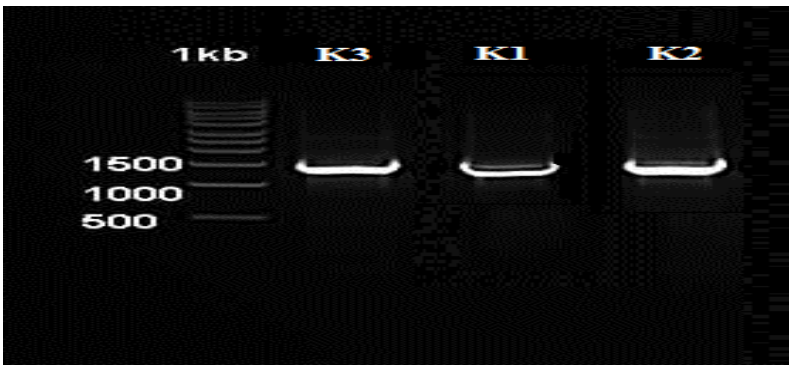


Figure 39 : Migration de l'ADN amplifié sur le gel d'agarose. (Photo visualisée par le système de photo documentation « **G Box** »)

III-3-3 Séquençage d'ADN

Après le séquençage du gène des souches isolées, une forme FASTA (**Annexe 2**) a été obtenue, puis elle a été analysée par le logiciel BLASTn en utilisant sa base de données. L'identification a été basée sur le score, le pourcentage de ressemblance ou d'identité, ainsi que le pourcentage Query cover qui devront être supérieur à 96%.

De ce fait, K1, K2 et K3 pourraient être *Bacillus sp.*, *Enterobacter aerogenes* et *Bacillus pumilus* respectivement, dont le pourcentage Query cover est de l'ordre de 97%. Ces résultats sont en concordance avec les résultats de la coloration de Gram. De ce fait, la bactérie *Bacillus sp.* a donné les meilleurs taux d'abattement de la DCO, du chrome total et du chrome VI (Elkarrach et *al.*, 2020b).

Le chrome est un métal lourd, dont l'oxydation de ce métal donne plusieurs formes, mais les formes VI et III sont les plus stables dans la nature. De plus, le Cr(III) peut être oxydé à la forme Cr(VI) spontanément, tandis que la forme Cr(VI) peut être réduite à la forme Cr(III) par l'intermédiaire de plusieurs facteurs. De ce fait, dans l'environnement, la forme moins toxique Cr(III) peut être oxydée facilement à la forme très toxique Cr(VI) (Jobby et *al.*, 2018).

D'après la bibliographie, des études ont montré que les micro-organismes, et en particulier les bactéries peuvent résister au chrome VI, selon plusieurs mécanismes à savoir : **a)** adsorption de ce métal à la paroi cellulaire en formant des liaisons chimiques avec les groupements fonctionnels de la paroi et notamment les glycoprotéines, les polysaccharides, les glycolipides….etc., **b)** le chrome VI adsorbé à la paroi peut être réduit au chrome III par l'intermédiaire de l'enzyme chromate réductase, **c)** le chrome VI adsorbé peut être réduit au chrome III spontanément (Spontaneous conversion) , **d)** le chrome VI peut rentrer à l'intérieur de la cellule par l'intermédiaire des protéines (sulfate transporters), **e)** à l'intérieur de la cellule, le chrome VI peut subir à une réduction au chrome III en passant par la forme instable du chrome (V/IV) à l'aide des protéines liées aux métaux, **f)** le chrome VI peut être accumulé dans la paroi cellulaire (Jobby et *al.*, 2018). Cependant, ces mécanismes de résistance peuvent être les mécanismes d'élimination ou d'abattement du chrome, et principalement le chrome VI. Alors, le Cr(VI) peut être éliminé soit par adsorption sur la membrane cellulaire (Bio-sorption), soit par accumulation à l'intérieur de la membrane ou de la cellule (Bioaccumulation), et/ou bien par sa transformation en Cr(III) qui est moins toxique (Biotransformation). Par ailleurs, la biosorption peut être adoptée par des cellules vivantes ou bien mortes, d'où elles peuvent remplacer le charbon actif (Regine et Volesky, 2000). Selon Volesky (1990), la bio-sorption peut être basée sur plusieurs mécanismes, à savoir, la

coordination, l'échange d'ions, l'adsorption, ou la complexation. Tandis que la bioaccumulation et la biotransformation nécessitent des cellules vivantes, car elles sont basées sur la capacité métabolique de la cellule et aussi son système enzymatique (Megharaj et *al.*, 2011).

En effet, les bactéries à Gram positives et à Gram négatives peuvent convertir le chrome VI en chrome III, en plus elles ont la capacité d'éliminer le chrome VI par biosorption ou biotransformation (Jobby et *al.*, 2018). Plusieurs études ont montré la capacité de réduction du chrome VI en utilisant des bactéries de genre *Bacillus*, dont la majorité de ces études ont utilisé des cellules vivantes et mortes (Srinath et *al.*, 2002; Sahin et Ozturk, 2005 ;). Ces études ont signalé que les mécanismes ont été la biosorption, la biotransformation et/ou la bioaccumulation (Srinath et *al.*, 2002). Une autre étude a aussi étudié la capacité de réduction du chrome VI par le genre *Entrobacter*, dont ils ont montré que cette bactérie possède l'enzyme chromate réductase (Rahman et Singh, 2014). Cette réduction a été maximale en pH 7 et à 37°C. Par ailleurs, *Bacillus* libère des spores sous forme toxines (From et *al.*, 2005). Ceci peut confirmer l'effet d'antibiose entre les trois souches dans le consortium.

De ce fait, l'application de la technique de bio-augmentation en utilisant *Bacillus sp.*, *Enterobacter aerogenes* ou *Bacillus pumilus* pour le traitement des effluents de tannerie, pourraient être une meilleure solution pour l'élimination du chrome à grande échelle.

IV- Conclusion

Ce chapitre a montré les résultats du traitement des effluents d'une tannerie de la ville de Fès par deux procédés biologiques, à savoir, le réacteur séquentiel discontinu (SBR) et la bio-augmentation. Le choix de ces deux techniques était basé sur leur performance, leur faible coût d'exploitation et d'investissement, leur application facile à grande échelle et surtout leur respect à l'environnement.

Concernant le SBR, les résultats des analyses physico-chimiques, métalliques et microbiologiques ont montré la grande performance de ce procédé pour la dépollution de cet effluent de tannerie, en raison des taux d'abattement élevés (> 84%) obtenus en utilisant les trois charges organiques volumiques. En effet, les tests statistiques ont révélé que la charge organique volumique a un effet significatif sur les taux d'abattement des paramètres physico-chimiques, d'où la faible charge a influencé très significativement sur la performance du traitement. De ce fait, l'effluent traité issu du traitement par la faible charge volumique a répondu parfaitement aux normes Marocaines de rejet, tandis que la moyenne et la forte

charge n'ont pas pu en répondre, malgré que les taux d'abattement des paramètres physico-chimiques ont dépassé 84% pour ces deux charges volumiques. En conséquence, un couplage du SBR avec un autre procédé de traitement est très recommandé lorsque la moyenne ou la forte charge seront appliquées.

Quant à la bio-augmentation, trois souches ont été isolées à partir de l'effluent brut de tannerie. Après une identification moléculaire, ces souches ont été *Bacillus sp.*, *Enterobacter aerogenes* et *Bacillus pumilus*. Ces trois souches ont révélé une grande capacité de bioremédiation du chrome, et le chrome VI en particulier. Les taux d'abattement obtenus du chrome par ces trois souches, ont été supérieurs à 60% en utilisant une concentration bactérienne de 2%. Ces taux d'abattement ont atteint 96% en utilisant la concentration 6% pour ces trois souches isolées. Cependant, la concentration bactérienne 6% a eu un effet très significatif sur l'abattement du chrome d'après le test ANOVA et le t-test. Ces tests ont également montré que le genre bactérien et la concentration microbienne avaient un effet combiné sur l'élimination du chrome.

En conséquence, ces souches isolées (*Bacillus sp.*, *Enterobacter aerogenes* et *Bacillus pumilus)* peuvent être appliquées in situ (Comme autochthonous micro-organismes), ou ex situ (Comme allochtononous micro-organismes) avec un autre procédé biologique tel que le SBR afin d'augmenter l'efficacité du traitement des effluents de tannerie.

Chapitre III :

Traitements physiques des effluents de tannerie

I- Introduction

Le traitement des eaux usées par l'adsorption sur le charbon actif est une technique très prometteuse et très efficace, mais elle a des inconvénients, notamment le coût élevé du charbon actif et la durée de vie du support d'adsorption. En revanche, cette technique serait très intéressante avec un support efficace et moins cher. En effet, nous avons pensé aux cendres volantes, qui sont des déchets libérés dans la nature et menacent en plus l'environnement et la santé humaine. Nous voudrions alors bien les essayer dans notre travail de recherche pour le traitement des effluents de tannerie afin de les valoriser, si nous obtenions bons résultats. De ce fait, l'objectif de ce chapitre sera consacré à l'étude de la technique d'adsorption en lit fluidisé et en lit fixe, en utilisant les cendres volantes comme matériau d'adsorption.

II- Caractérisation des cendres volantes

II-1 Indice d'iode

Après la détermination du volume de l'essai blanc (V_0) et le volume de l'essai avec les cendres volantes (Ve), l'indice d'iode calculé est égal: ID= 837,54 mg/g. Cependant, l'indice d'iode obtenu est très élevé et reflète le taux élevé des micropores présents dans ce support. De ce fait, ce support est très poreux. D'après le **tableau 24**, nous constatons que les cendres volantes ont un indice d'iode très élevé ; même en absence d'activation ; par rapport aux autres matériaux, y compris le charbon actif. Ceci montre que notre support peut remplacer le charbon actif commercialisé.

Tableau 24 : Indice d'iode de quelques matériaux

Matériau	ID (mg/g)	Références
Cendres volantes	837,54	Notre étude
Noix de coco activée avec l'acide phosphorique (10%)	503	Gueye et *al.*, 2011
Noix d'arachide activée avec l'acide phosphorique (10%)	880	Gueye et *al.*, 2011
Charbon actif commercial	500	Maleki et *al.*, 2007
Noix d'olive activée avec l'acide phosphorique (10%)	571	Benamraoui, 2014

II-2 pH du point de charge nulle (pHpzc)

La **figure 40** représente la courbe de ΔpH en fonction du pH_i. Cette courbe démontre le pH du point de charge nulle (pHpzc) des cendres volantes, auquel ces dernières vont avoir une charge de surface nulle ou neutre.

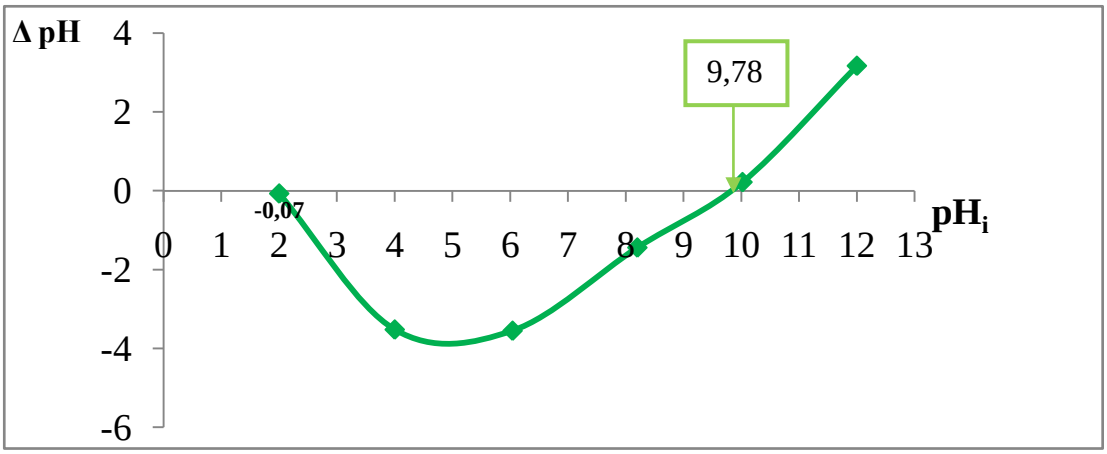


Figure 40 : Courbe du point de charge nulle

D'après la **figure 40** ci-dessus, le pHpzc des cendres volantes est de **9,78**. Alors, les cendres volantes ont un caractère basique. De ce fait, les groupes fonctionnels de surface des cendres volantes seront protonés si le pH de l'effluent est inférieur au pHpzc, puis ces dernières seront attractrices d'adsorbats chargés négativement. Au cas contraire, c'est-à-dire si le pH de l'effluent est supérieur au pHpzc, les groupes fonctionnels de surface seront déprotonés par la présence des ions OH^- de l'effluent, et par conséquent, notre support sera attracteur d'adsorbats chargés positivement (Kushwaha et *al.*, 2011). En effet, l'activation chimique peut changer le pHpzc du support, si l'agent d'activation est acide le pHpzc sera diminué et vice-versa (Benamraoui, 2014 ; El Allaoui, 2018).

II-3 Surface spécifique

Le **tableau 25** montre les résultats obtenus de la surface spécifique (S_{BET}) et de la porosité des cendres volantes. Alors, nous constatons que les cendres volantes ont une surface spécifique très élevée, un volume élevé des mésopores par rapport aux micropores et un diamètre moyen des pores de 35 Å. De ce fait, les cendres volantes ont une structure mésoporeuse, mais avec un bon pourcentage des micropores. En fait, ceci confirme le résultat de l'indice d'iode.

Tableau 25 : Résultats de S_{BET} des cendres volantes

	S_{BET} (m^2/g)	V_{mic} (cm^3/g)	$V_{méso}$(cm^3/g)	V_T P (cm^3/g)	D_M P (Å)
Cendres volantes	3127,2	1,02	2,15	3,27	35

V_{mic} : Volume des micropores
$V_{méso}$: Volume des mésopores
V_T P : Volume total des pores
D_M P : Diamètre moyen des pores

En effet, les tailles de pores sont réparties en 3 groupes selon la classification I.U.P.A.C. (International Union of Pure and Applied Chemistry) (**Figure 41**) :

- Micropores de diamètre inférieur à 2 nm ;
- Mésopores de diamètre compris entre 2 et 50 nm ;
- Macropores de diamètre supérieur à 50 nm.

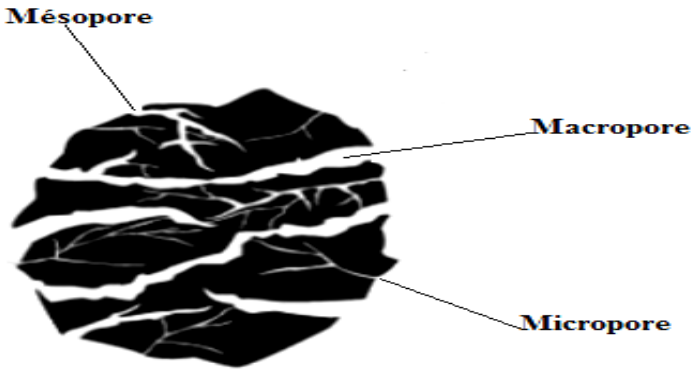


Figure 41 : Schéma illustratif de la porosité d'un support de filtration

En conséquence, chaque type de pores joue un rôle dans le phénomène d'adsorption. Alors, le fluide accède à la surface interne du support grâce aux macropores, puis les mésopores favorisent l'accès de ce fluide aux micropores qui ont considéré comme les sites d'adsorption. En effet, l'activation chimique augmente la porosité et la surface spécifique d'adsorbant (Krou, 2010).

D'autre part, le **tableau 26** représente la surface spécifique de quelques adsorbants industriels commercialisés et leur porosité. Alors, nous constatons que les cendres volantes naturelles (Sans activation) ont une surface spécifique très élevée par rapport à ces adsorbants et elles sont aussi très poreuses. Selon (Krou, 2010), les supports mésoporeux peuvent être d'excellents adsorbants pour les molécules organiques de grande taille. Cependant, les cendres volantes pourraient remplacer le charbon actif commercial, grâce à leurs propriétés physiques élevées et à leur faible prix.

Tableau 26 : Caractéristiques des principaux adsorbants industriels (Sun et Meunier, 2007)

	Surface spécifique (m^2/g)	Talles des pores (nm)	Porosité interne (Volume des pores/Volume total)
Charbon actif	400-2000	1-4	0,4-0,8
Zéolites	500-800	0,3-0,8	0,3-0,4
Gels de silice	600-800	2-5	0,4-0,5
Alumines activées	200-400	1-6	0,3-0,6

II-4 Aspect microscopique des cendres volantes

La **figure 42** montre l'aspect microscopique des cendres volantes par le microscope électronique à balayage (MEB) en différentes grandeurs. Donc, les cendres volantes ont des granules qui ont un aspect plus au moins sphérique, de différentes tailles et de différents diamètres. Ceci pourrait expliquer le pourcentage élevé des pores obtenus par l'analyse de BET, et par la suite, la surface spécifique élevée obtenue. Le diamètre des particules varie de 32,9 nm à 101,3 µm. De ce fait, le volume des mésopores est très élevé par rapport au volume des micropores.

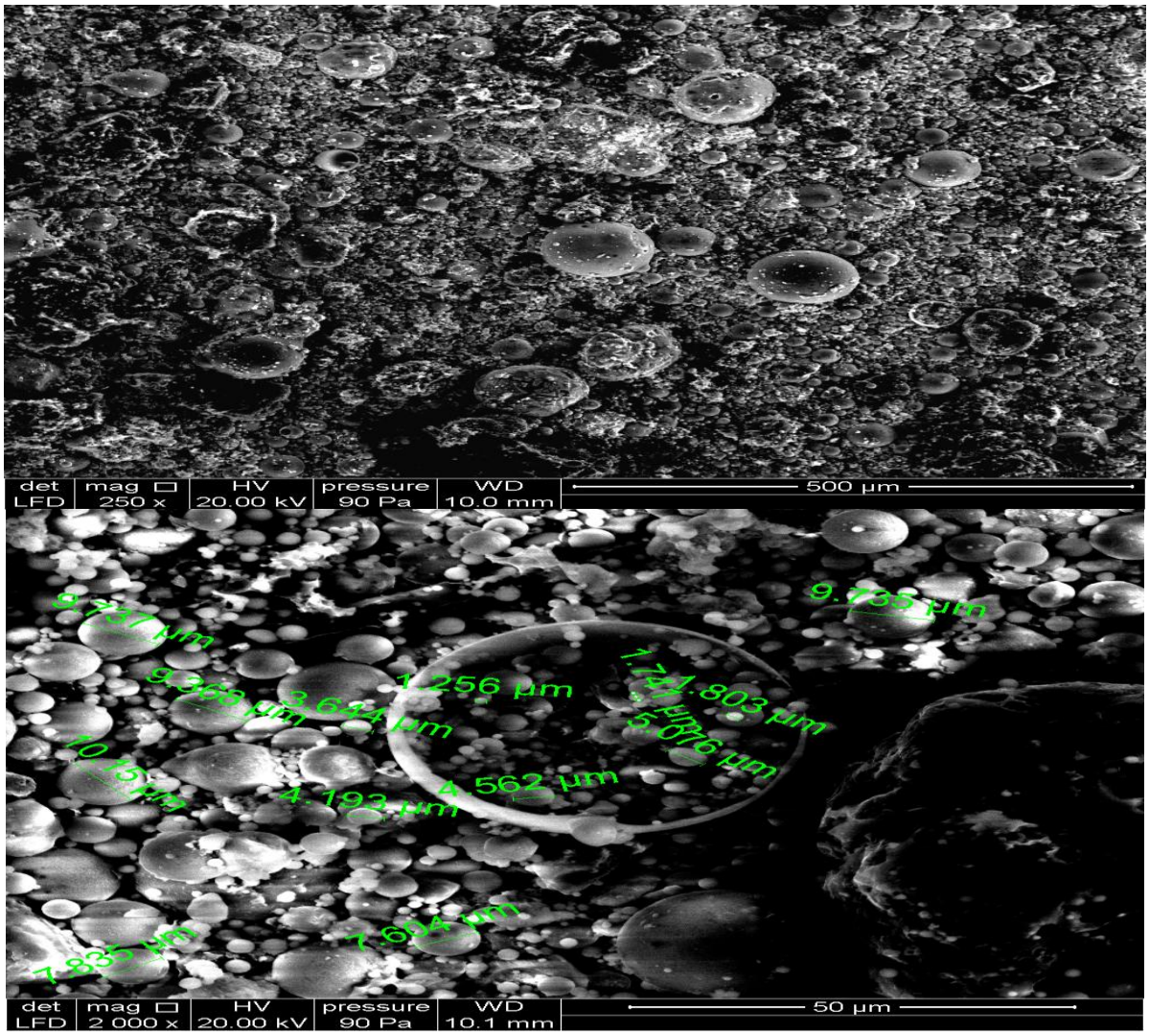


Figure 42 : Aspect microscopique des cendres volantes par le MEB

II-5 Composition chimique des cendres volantes

Après la solubilisation des cendres volantes et leur analyse par ICP, les résultats de la composition chimique des cendres volantes sont présentés par le **tableau 27**.

Tableau 27 : Composition chimique des cendres volantes

Elément chimique	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	K_2O
Pourcentage (%)	60,1	36	2,04	0,5	0,36	0,5	0,5

Alors, Il est avéré que l'oxyde de silice est le composant le plus dominant, suivi par l'oxyde d'aluminium. De plus, la somme de SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3 est de l'ordre de 98,14%, et donc ceci montre que les cendres volantes sont parmi les cendres silico-alumineuses. Ces résultats sont comparables à ceux trouvés par EL Fadel (2013).

II-6 Diffraction des rayons X

Les diffractogrammes DRX obtenus sont présentés par la **figure 43**. Bien évidemment, ces diffractogrammes révèlent la présence de deux pics qui sont : la mullite (Al_6Si_2O13) et le quartz (SiO_2). Ces résultats sont en concordance avec les résultats d'ICP, ainsi ils sont semblables à ceux trouvés par El Fadel (2013). De même, ces résultats ont montré que ces cendres volantes ressemblent à celles utilisées en Espagne et d'autres pays (Payaa et *al.*, 2000 ; Poon et *al.*, 2000). En effet, la composition des cendres volantes dépend de celle du charbon d'origine. Cependant, ces résultats peuvent être expliqués par la minéralogie du charbon utilisé lors de la combustion, et qui est composé de silice cristallisée sous forme de quartz et de minéraux phylliteux du groupe d'argiles (schistes). Ces minéraux changent de structure au cours de la combustion en donnant naissance à une partie cristallisée sous forme de mullite et de quartz. Ce dernier ne change pas de structure et reste sous son état (EL Fadel, 2013).

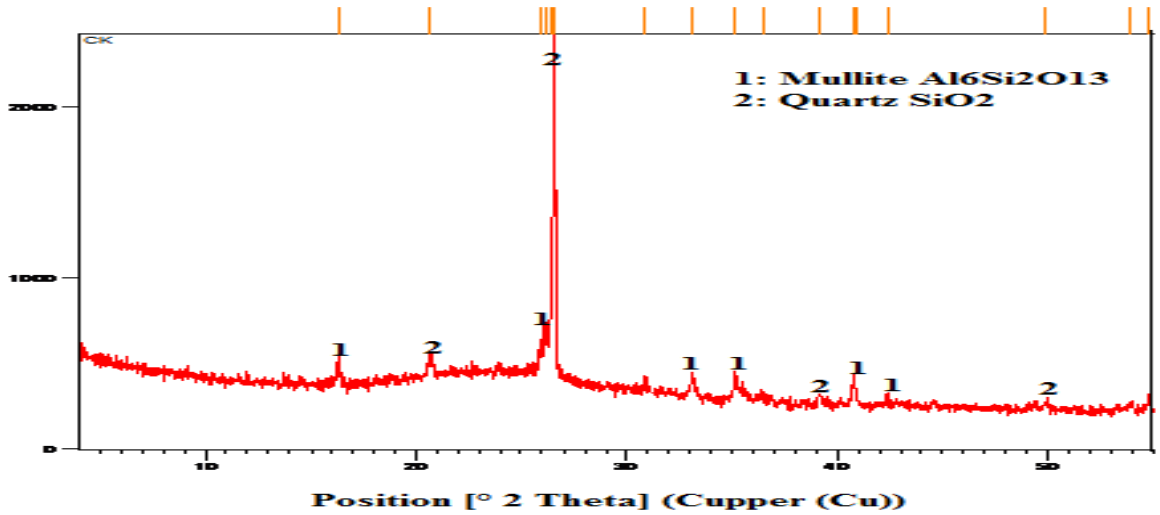


Figure 43 : Spectre minéralogique des cendres volantes utilisées

III-Adsorption en lit fluidisé

III-1 Optimisation des facteurs d'adsorption

III-1-1 Optimisation du temps de contact

La **figure 44** démontre l'effet du temps de contact sur l'adsorption de la DCO, du chrome VI et des ions sulfure pour l'effluent composite de tannerie. Afin de révéler cet effet, nous avons fixé les autres paramètres en utilisant les conditions suivantes : Masse d'adsorbant = 0,5 g ; Température= 30 °C ; pH = 8 ; Volume= 0,2 L ; Vitesse d'agitation= 100 tr/min.

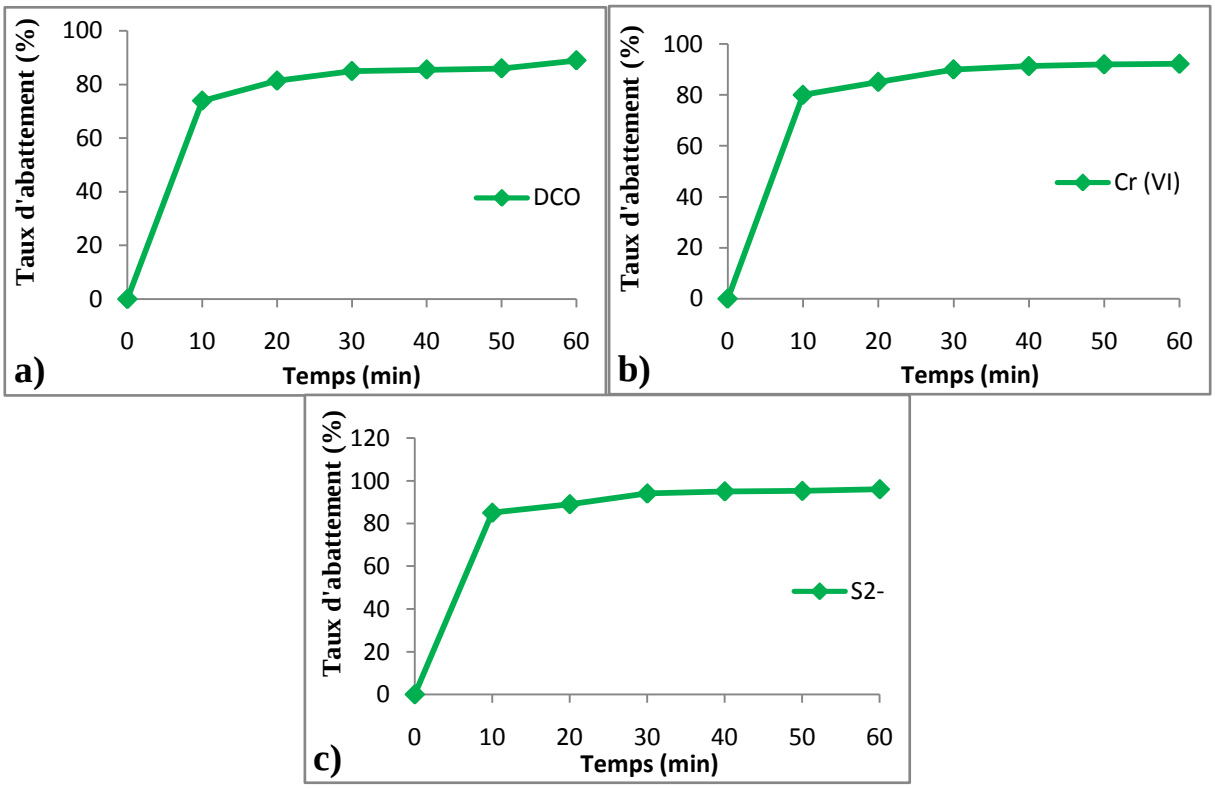


Figure 44 : Optimisation du temps de contact : **a)** DCO ; **b)** Cr(VI) ; **c)** S^{-2} ; Conditions opératoires : Masse d'adsorbant = 0,5 g ; Température= 30 °C ; pH= 8 ; Volume= 0,2 L ; Vitesse d'agitation= 100 tr/min

Alors, nous constatons que l'adsorption est rapide pendant les 10 premières minutes pour la DCO, le Cr(VI) et les ions sulfure. De ce fait, les taux d'abattement sont de 73,95 %, 80 % et 85% pour la DCO, le Cr(VI) et les sulfures respectivement. Ensuite, une légère augmentation, suivie d'une stabilisation des taux d'abattement, est révélée pour les trois paramètres. La stabilisation est avérée dès les 30 min, dont les taux d'abattement étaient 86%, 92% et 95% respectivement pour la DCO, le Cr(VI) et les sulfures. Par conséquent, 30 min peuvent être considérées comme le temps optimal de l'adsorption. Ceci peut être dû à la disponibilité des sites actifs d'adsorption, donc ils sont facilement accessibles durant les dix premières minutes.

Après 10 min, ces sites commencent à se saturer, et par la suite la diffusion devient lente (Graindorge et Landot, 2007). Ceci explique la faible augmentation des taux d'abattement de la DCO, du Cr(VI), ainsi que des sulfures.

III-1-2 Optimisation de la masse d'adsorbant

L'effet de la masse d'adsorbant a été étudié en appliquant les conditions opératoires suivantes: Temps de contact= 30 min ; Température= 30 °C ; pH = 8 ; Volume = 0,2 L ; Vitesse d'agitation = 100 tr/min (**Figure 45**). D'après la **figure 45**, nous remarquons que le taux d'abattement ; de ces trois paramètres étudiés ; augmente avec l'augmentation de la dose d'adsorbant utilisée. Ce résultat est en concordance avec plusieurs études (Ching et *al.*, 2011). Ceci pourrait être expliqué par la disponibilité des sites d'adsorption, d'où ces derniers augmentent lorsque la dose d'adsorbant augmente aussi (Hameed, 2009). L'augmentation des sites d'adsorption augmente aussi la surface spécifique, et par la suite l'augmentation des rendements épuratoires (Malwade et *al.*, 2016).

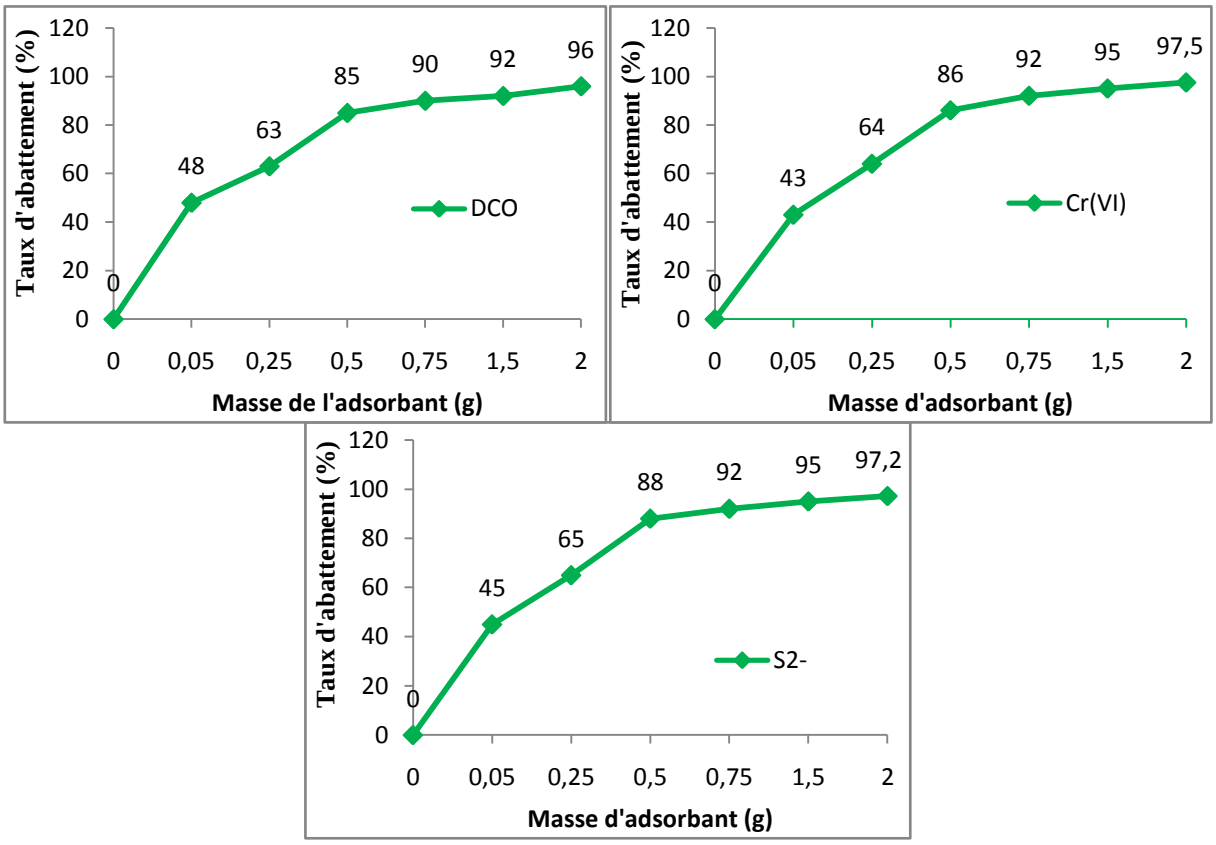


Figure 45 : Optimisation de la masse d'adsorbant: **a)** DCO ; **b)** Cr(VI) ; **c)** S^{-2} ; Conditions opératoires : Temps de contact = 30 min ; Température = 30 °C ; pH= 8 ; Volume = 0,2 L ; Vitesse d'agitation = 100 tr/min

En effet, en passant de la masse 0,25 g à la masse 2 g, le taux d'abattement s'élève de 48 % à 96 % pour la DCO, de 43% à 97,5% pour le chrome hexavalent et de 45% à 97,2% pour les ions sulfure. Cela nous a permis de déterminer 2 g comme étant la masse optimale.

III-1-3 Optimisation du pH

La **figure 46** représente l'influence du pH sur l'abattement de la DCO, du Cr(VI) et des ions sulfure en utilisant ces conditions opératoires : Temps de contact = 30 min ; Température = 30 °C ; Masse d'adsorbant = 2 g ; Volume = 0,2 L ; Vitesse d'agitation = 100 tr/min. Evidemment, le pH joue un rôle primordial dans le phénomène d'adsorption, car il peut changer la charge de la surface d'adsorbant, le degré de la dissociation des groupes fonctionnels des sites actifs de l'adsorbant et le degré d'ionisation de l'adsorbants (Nandi et *al.*, 2009).

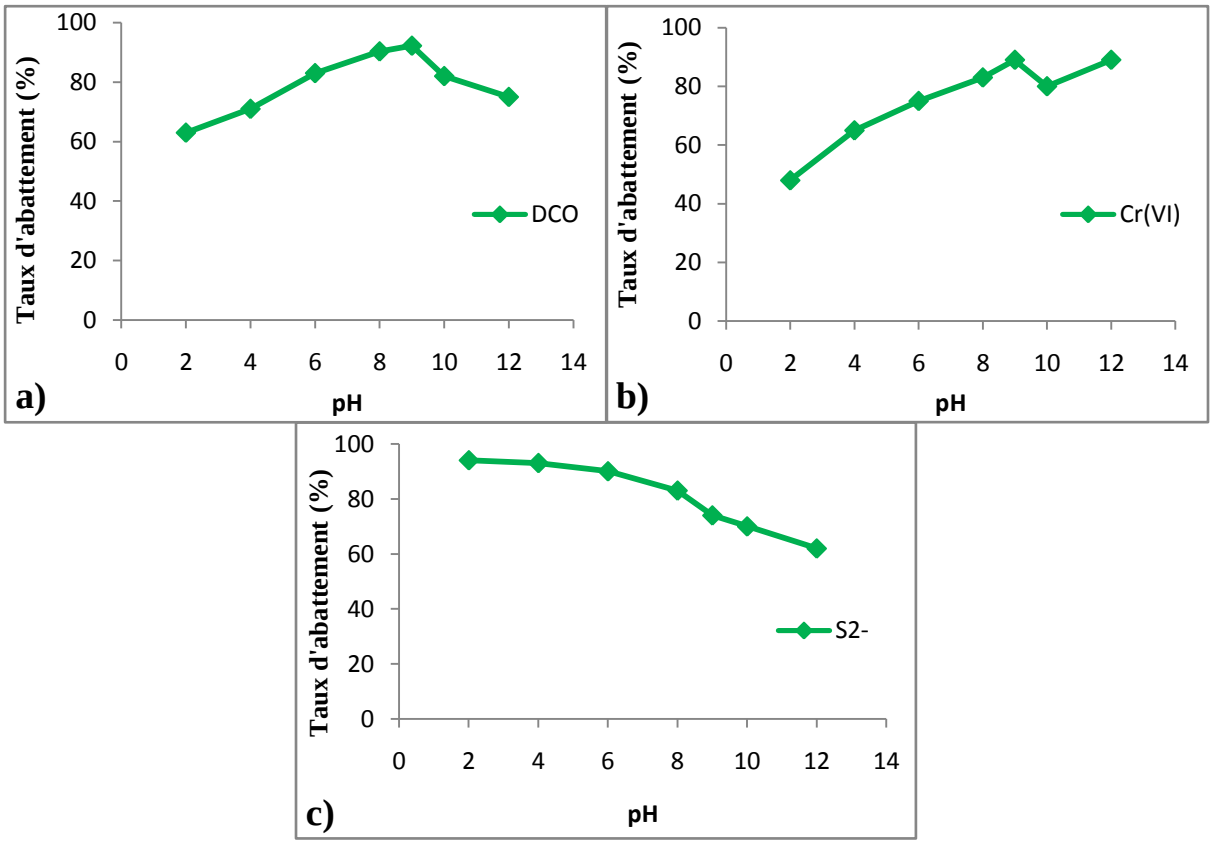


Figure 46 : Optimisation du pH: **a)** DCO ; **b)** Cr(VI) ; **c)** S^{-2} ; Conditions opératoires : Temps de contact = 30 min ; Température= 30°C ; Masse d'adsorbant = 2 g ; Volume= 0,2 L ; Vitesse d'agitation= 100 tr/min

Pour la DCO (**Figure 46 (a)**), son taux d'abattement passe de 63% à 92,2% lorsque le pH varie de 2 à 9. Au niveau de cet intervalle [2-9], le pH est inférieur du pHpzc (= 9,78) (Point de la charge nulle de surface). Alors, la surface des cendres volantes est chargée positivement,

dont les sites d'adsorption seront activés par les protons au fur et à mesure de la diminution du pH. Ceci pourrait expliquer les taux d'abattement obtenus au niveau de cet intervalle. Donc, aux faibles pH, la surface est fortement protonée d'où elle va capter tout ce qui est chargé négativement. Ensuite, la surface est déprotonée en augmentant le pH, chose qui induit à la libération des sites d'adsorption. Ceci permet aux grosses molécules aussi d'adsorber, car la majorité des molécules polluantes gardent leur forme moléculaire (Dhorabe et *al.*, 2016). Cela pourrait expliquer les taux d'abattement élevés en passant du pH 2 au pH 9. D'autre part, une diminution des taux d'abattement a été observée lorsque le pH dépasse 9. Ceci pourrait être lié à la charge de surface, qui sera chargée négativement, car le pH devient supérieur à 9, 78 (pHpzc), et par conséquent, la répulsion électrostatique domine entre l'adsorbat et la surface adsorbante. Cependant, une diminution considérable du pourcentage d'élimination de la DCO a été avérée. Ces résultats sont en concordance avec ceux trouvés par El Allaoui (2018).

Concernant le chrome VI (**Figure 46 (b)**), nous observons une augmentation au niveau de l'intervalle [2-9], puis une diminution suivie d'une augmentation lorsque le pH dépasse les 10. Lorsque le pH initial est entre 2 et 9, l'augmentation du taux d'élimination de Cr(VI) est due probablement à la déprotonation de la surface en augmentant le pH, et la disponibilité des sites d'adsorption par la suite. Aux environs du pHpzc, la charge de la surface est nulle, et par conséquent, il n'y a pas de répulsion électrostatique et le taux d'élimination est diminué. Au-delà du pH 10, la surface est chargée négativement, ainsi que le chrome précipite au niveau de cette gamme de pH (Patnukao et *al.*, 2008). Ceci pourrait expliquer l'augmentation à nouveau du taux d'abattement du chrome VI.

Quant aux sulfures (**Figure 46 (c)**), nous remarquons une diminution des taux d'abattement des ions sulfure en fonction de l'augmentation du pH. Selon le diagramme de pourbaix du soufre (**Annexe 4**), le soufre prend différentes formes selon le pH de la solution. La majorité de ces formes ont une charge négative.

Alors, nous constatons que l'adsorption des sulfures est liée à la charge de la surface, d'où le taux d'élimination des sulfures est élevé lorsque la surface est fortement protonée.

D'après une analyse de ces trois paramètres (DCO, Cr(VI) et S^{2-}), nous conclurons que le pH 8 pourrait être le pH optimal, car au niveau duquel ces trois paramètres ont des taux d'abattement élevés de l'ordre 90,3%, 83% et 83% pour la DCO, le chrome VI et les ions sulfure.

III-1-4 Optimisation de la vitesse d'agitation

L'effet de la vitesse d'agitation a été étudié en fixant les paramètres suivants : Temps de contact = 30 min ; Température = 30 °C ; Masse d'adsorbant = 2 g ; Volume = 0,2 L ; pH= 8 (**Figure 47**). Alors, nous observons une augmentation des taux d'élimination de trois paramètres étudiés en augmentant la vitesse d'agitation de 50 à 100 tr/min. lorsque la vitesse d'agitation dépasse 100 tr/min, ces taux d'élimination deviennent constants ou ils diminuent légèrement. Cependant, aux faibles vitesses d'agitation, l'adsorption est moins importante par rapport aux grandes vitesses d'agitation.

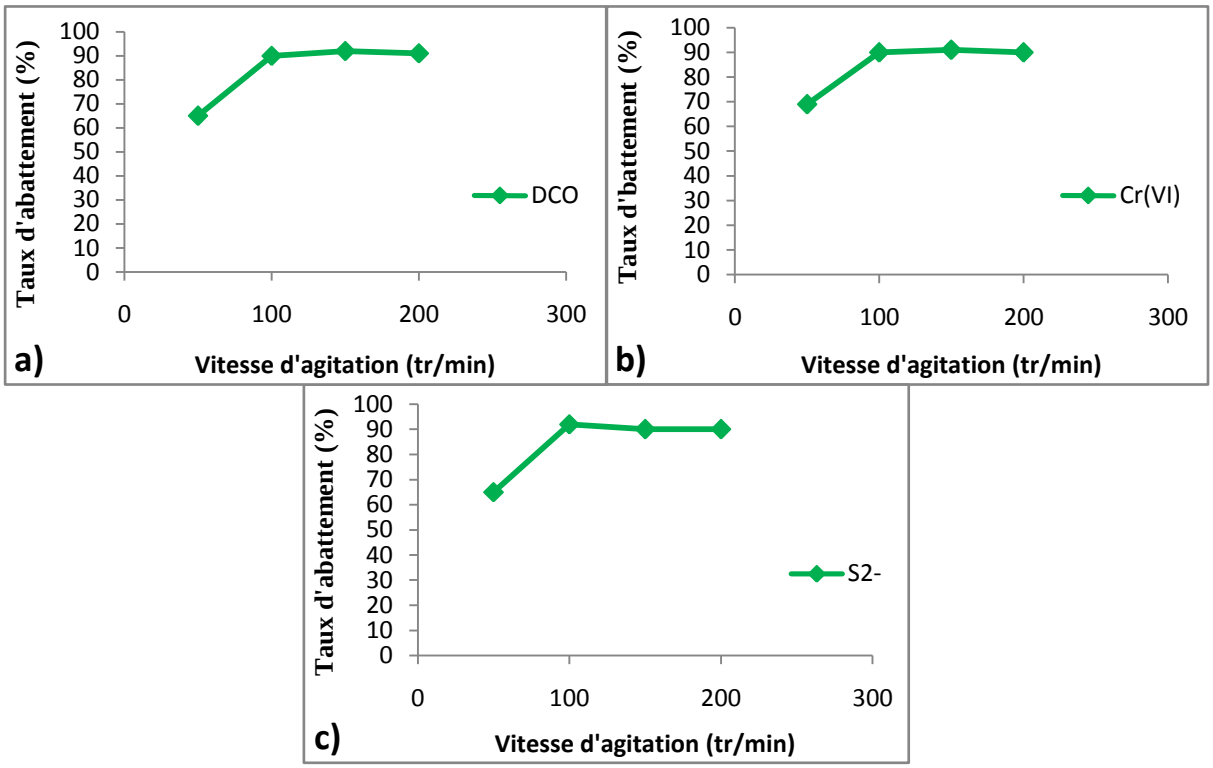


Figure 47: Optimisation de la vitesse d'agitation: **a)** DCO ; **b)** Cr(VI) ; **c)** S^{-2} ; Conditions opératoires : Temps de contact = 30 min ; Température = 30 °C ; Masse d'adsorbant = 2 g ; Volume= 0,2 L ; pH = 8

D'ailleurs, ces résultats nous ont permis de déterminer la vitesse 100 tr/min comme étant la vitesse optimale, d'où les taux d'abattement ont été 90%, 93% et 94% pour la DCO, le Cr(VI) et les ions sulfure respectivement.

III-1-5 Optimisation de la température

L'influence de la température est montrée en utilisant les conditions opératoires suivantes: Temps de contact = 30 min ; Vitesse d'agitation = 100 tr/min ; Masse d'adsorbant = 2 g ; Volume= 0,2 L ; pH= 8 (**Figure 48**). Lorsque nous varions, la température de 20 °C à 50 °C,

une légère augmentation des taux d'abattement suivie d'une stabilisation voire une faible diminution, est révélée pour les trois paramètres étudiés. D'ailleurs, lorsque la température est de 30 °C les taux d'abattement sont très élevés, de 86 %, 93 % et 94 % respectivement pour la DCO, le chrome VI et les ions sulfure.

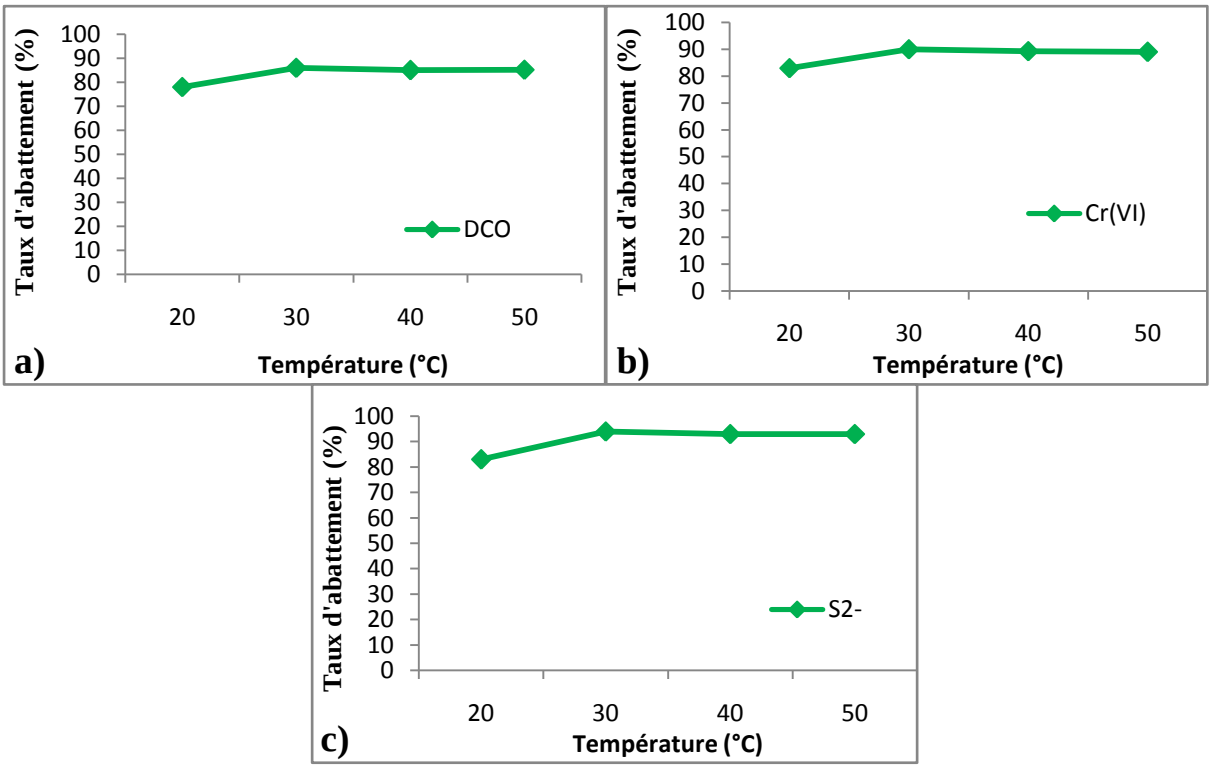


Figure 48: Optimisation de la température: **a)** DCO ; **b)** Cr(VI) ; **c)** S^{-2} ; Conditions opératoires : Temps de contact = 30 min ; Vitesse d'agitation= 100 tr/min ; Masse d'adsorbant = 2 g ; Volume = 0,2 L ; pH = 8

III-2 Cinétiques d'adsorption

Les équations des modèles de la cinétique d'adsorption de la DCO, du chrome hexavalent et des ions sulfure, ont été décrites précédemment (Voir partie II, chapitre III).

Ces modèles sont les modèles de Lagergren pseudo-premier ordre, pseudo-deuxième ordre et Elovich (**Figures 49, 50 et 51**). Comme déjà mentionné, les formes linéaires des trois modèles sont exprimées par les équations suivantes respectivement:

$$\textbf{Pseudo-premier ordre : } \ln(q_e - q) = \ln(q_e) - \frac{K_1}{2.303} * t$$

$$\textbf{Pseudo-deuxième ordre : } \frac{t}{q} = \frac{1}{K_2 * q_e^2} + \frac{1}{q_e} * t$$

$$\textbf{Elovich: } q = \frac{1}{\beta}\ln(\alpha.\beta) + \frac{1}{\beta} * \ln(t)$$

Les valeurs de q_e , K_1, K_2, α, β et R de régression linéaire sont calculées et présentés dans le **tableau 28** ci-dessous.

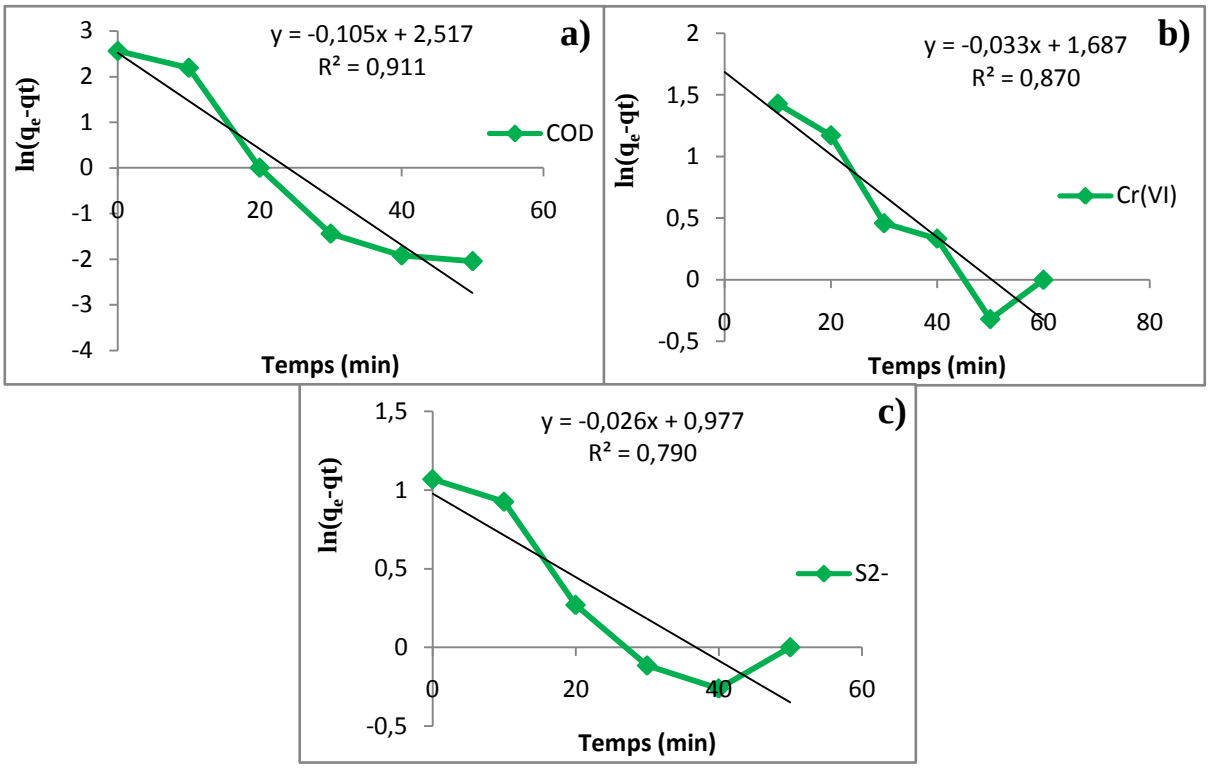


Figure 49 : Modèle Lagergen pseudo-premier ordre: **a)** DCO ; **b)** Cr(VI) ; **c)** S^{-2}

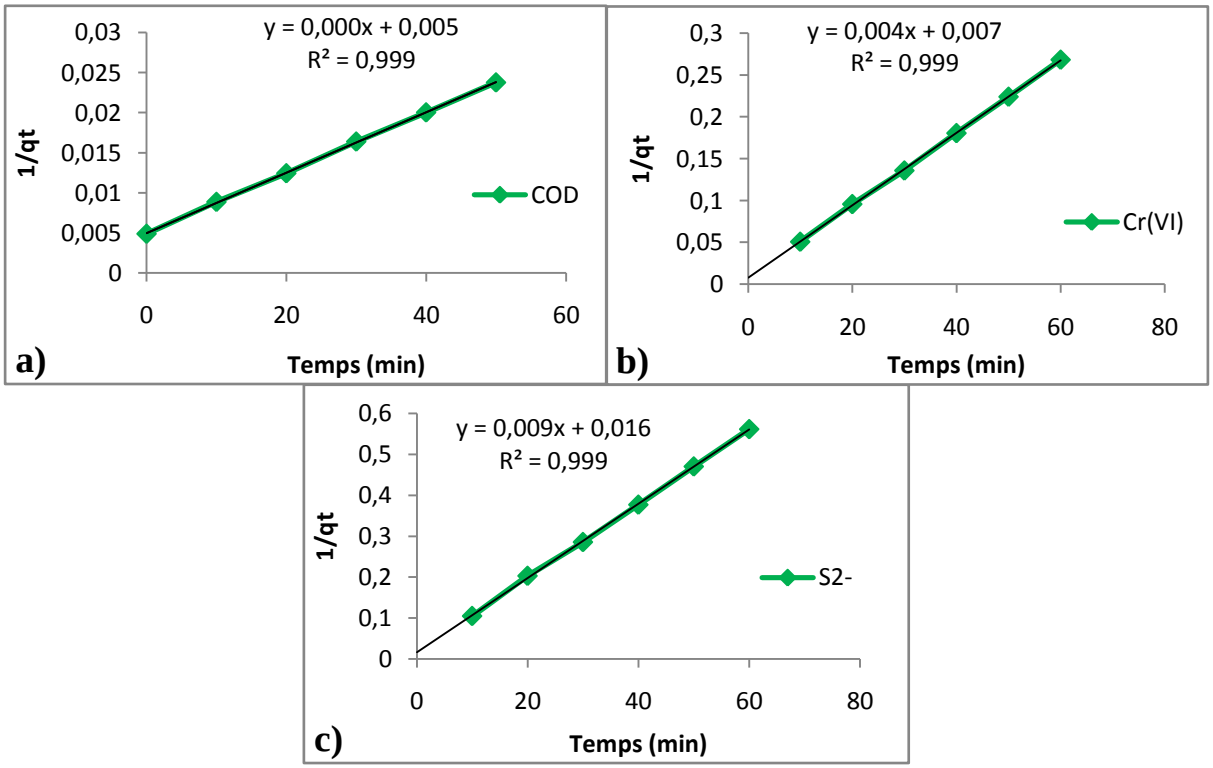


Figure 50 : Modèle Lagergen pseudo-deuxième ordre: **a)** DCO ; **b)** Cr(VI) ; **c)** S^{-2}

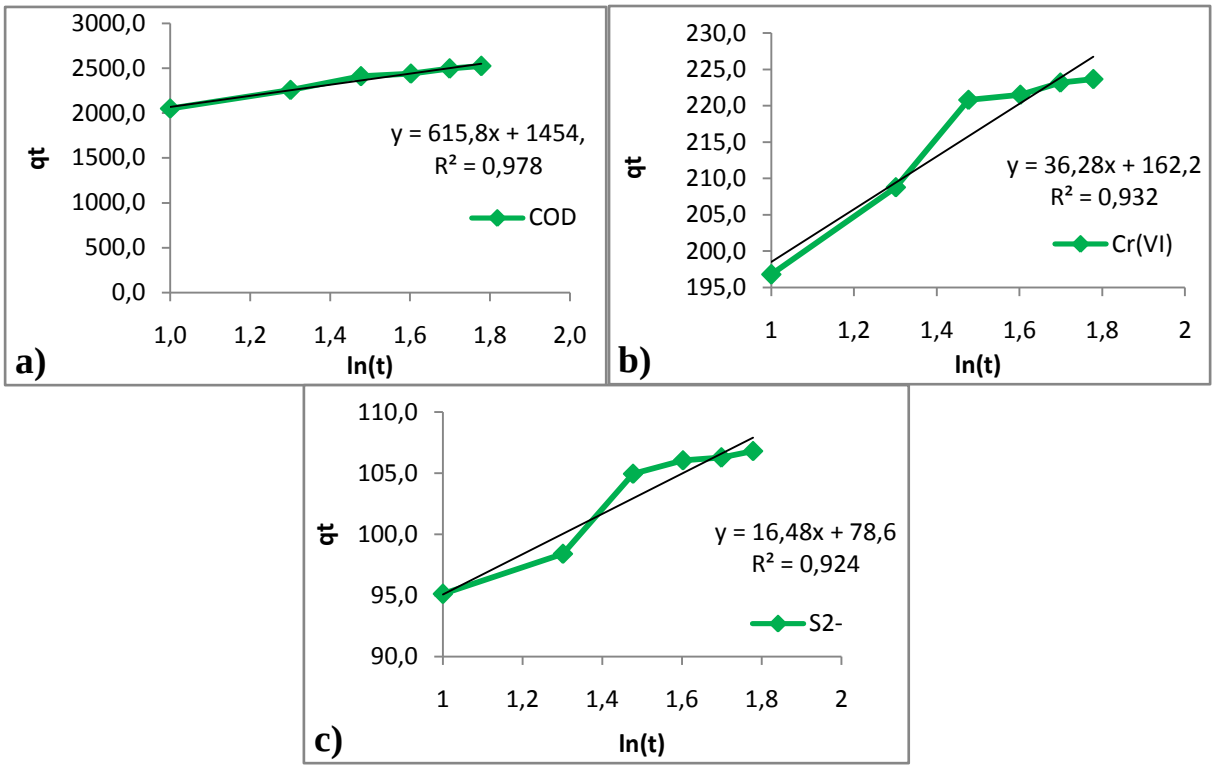


Figure 51: Modèle Elovich: **a)** DCO ; **b)** Cr(VI) ; **c)** S^{-2}

Tableau 28: Résultats des paramètres des modèles de cinétique d'adsorption de la DCO, du Cr(VI) et des S^{2-}

		DCO	Cr(VI)	S^{2-}
qe (exp) (mg/g)		2496	223,7	106,8
Pseudo-premier ordre	K_1 (min^{-1})	0,242	0,076	0,06
	qe (cal) (mg/g)	12,4	5,4	2,65
	R^2	0,911	0,87	0,79
Pseudo-deuxième ordre	K_2 (g/mg min)	0,000032	0,0022	0,005
	qe (cal) (mg/g)	2500	250	111,11
	R^2	0,999	0,999	0,999
Elovich	α(g/g min)	16,27	415,9	397,96
	β (g/mg)	0,0016	0,027	0,06
	R^2	0,978	0,932	0,929

Le choix du modèle optimal pour la cinétique d'adsorption des trois paramètres a été effectué en comparant leurs coefficients de régression R^2 et les valeurs qe expérimentales avec celles de qe calculées pour les trois modèles appliqués. Alors, pour la DCO, le chrome et les sulfures, nous constatons que le coefficient de régression du modèle pseudo-deuxième ordre est très élevé et proche de 1 par rapport à ceux du premier-ordre et Elovich. Ce modèle de pseudo-deuxième ordre montre que les interactions chimiques entre les cendres volantes et les adsorbats pourraient être mises en évidence au cours du phénomène d'adsorption. Les

coefficients de régression du modèle d'Elovich sont également élevés, cela peut indiquer que la surface est hétérogène. En conséquence, ces résultats nous ont permis de supposer que l'adsorption de ces polluants est chimique et physique à la fois. En fait, l'adsorption physique pourrait être effectuée après la saturation des sites actifs d'adsorption, d'où les molécules vont se diffuser dans les pores des cendres volantes. Ce phénomène est plus lent que les interactions chimiques (Alvarez-Torrellas et *al.*, 2016). Ces résultats ressemblent à ceux trouvés par d'autres chercheurs (Malik, 2004; Dhorabe et *al.*, 2016).

III-3 Etude d'isotherme d'adsorption

III-3-1 Type d'isotherme d'adsorption

Pour déterminer le type d'adsorption adopté par les cendres volantes, nous avons tracé la courbe de la concentration restante (Ce (mg/L)) en fonction de la quantité adsorbée (qe (mg/g)) pour la DCO, le Cr(VI) et les S^{2-} (**Figure 52**). D'après la **figure 52**, nous constatons une concavité vers le haut pour les trois paramètres. En prenant ceci en considération et la classification de Giles aussi, nous concluons que ces trois paramètres étudiés suivent le type S.

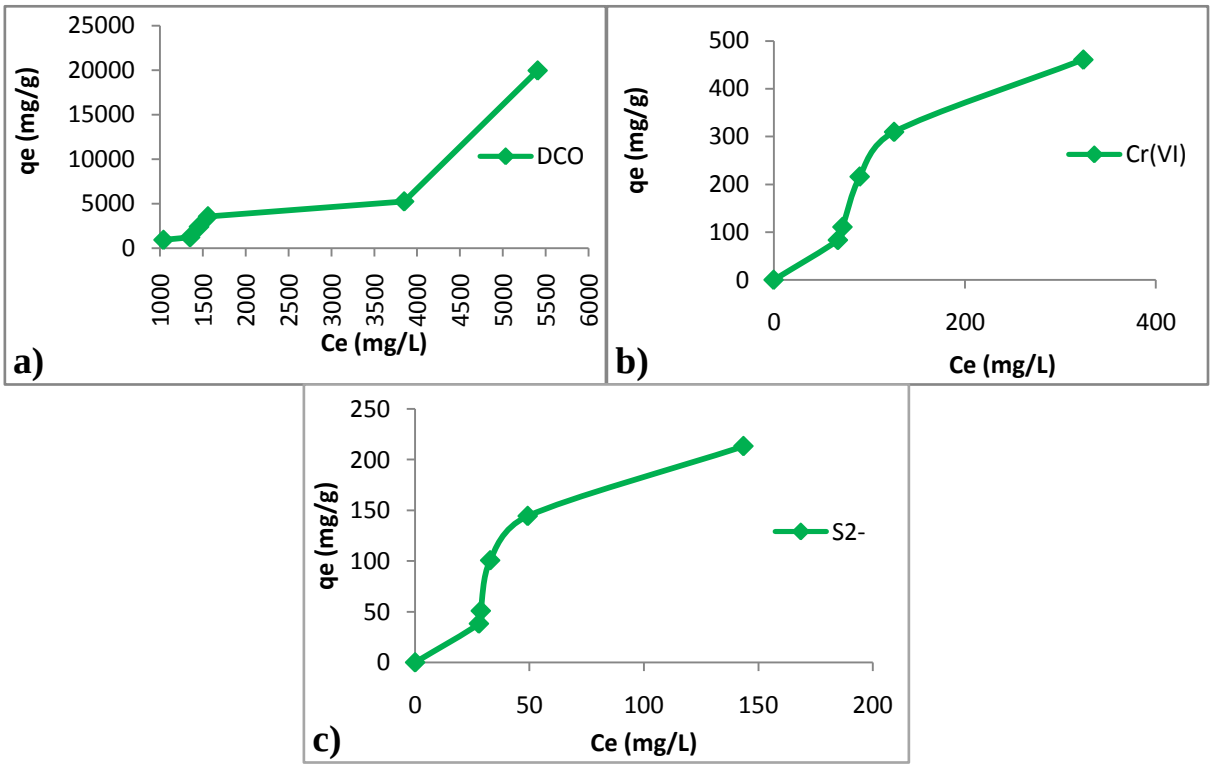


Figure 52 : Type d'adsorption selon la classification de Giles : **a)** DCO ; **b)** Cr(VI) ; **c)** S^{-2}

Selon Giles et *al.* (1960), l'adsorption du type S reflète l'adsorption multicouche. De ce fait, les molécules adsorbées favorisent l'adsorption des autres molécules lorsque la concentration

de soluté est élevée (Adsorption coopérative). Cela pourrait être dû à l'attraction de ces molécules par des forces de Van Deer Wals, puis elles se regroupent en ilots au niveau desquels elles se tassent les unes contre les autres (Yahiaoui, 2012). Ce type d'adsorption est souvent adopté par les smectites (montmorillonites) ou d'autres argiles (Osciz, 1982). Selon Bouzid (2010), l'adsorption des substances organiques ; par des matériaux pauvres en matières organiques; est généralement caractérisée par cet isotherme S. Ceci peut être en concordance avec nos résultats.

III-3-2 Isotherme d'adsorption

Selon Baccar (2013), l'étude des isothermes montre comment les molécules adsorbées se répartissent sur la phase solide en équilibre. Pour cette raison, trois modèles d'isotherme ont été étudiés, qui sont le modèle de Langmuir, Freundlich et Temkin. Ces modèles sont respectivement décrits par les équations 4, 5 et 6 dans la partie II, chapitre III. Ces modèles d'isotherme sont présentés respectivement par les **figures (53), (54)** et **(55)**.

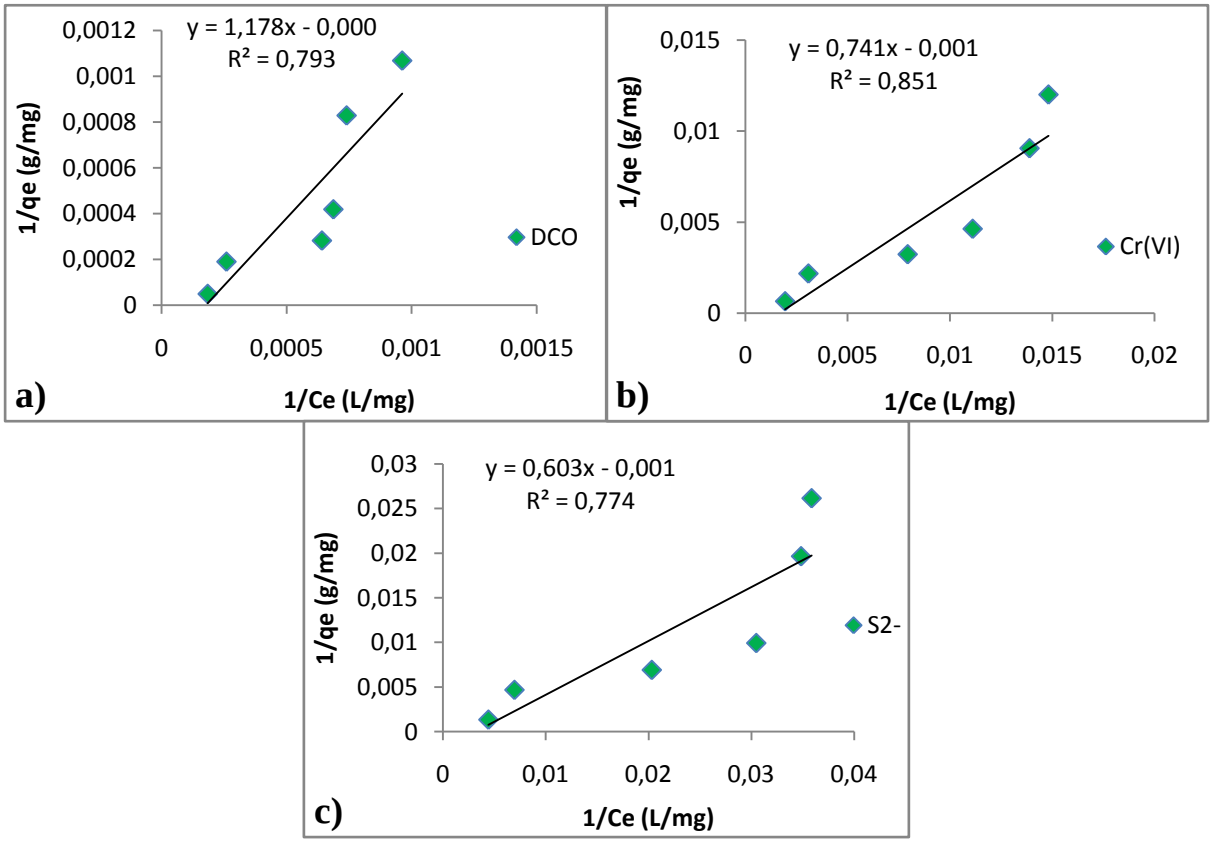


Figure 53 : Isotherme de Langmuir : **a)** DCO ; **b)** Cr(VI) ; **c)** S^{-2}

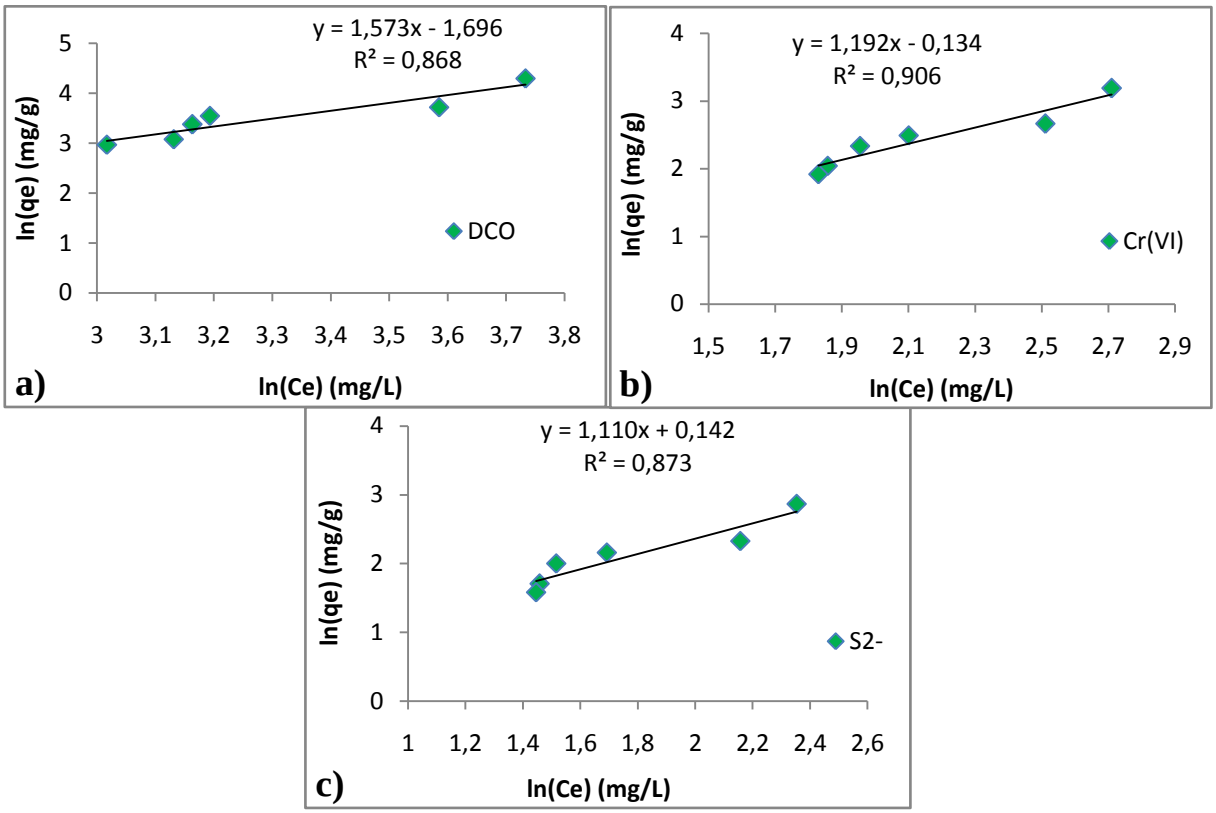


Figure 54: Isotherme de Freundlich : **a)** DCO ; **b)** Cr(VI) ; **c)** S^{-2}

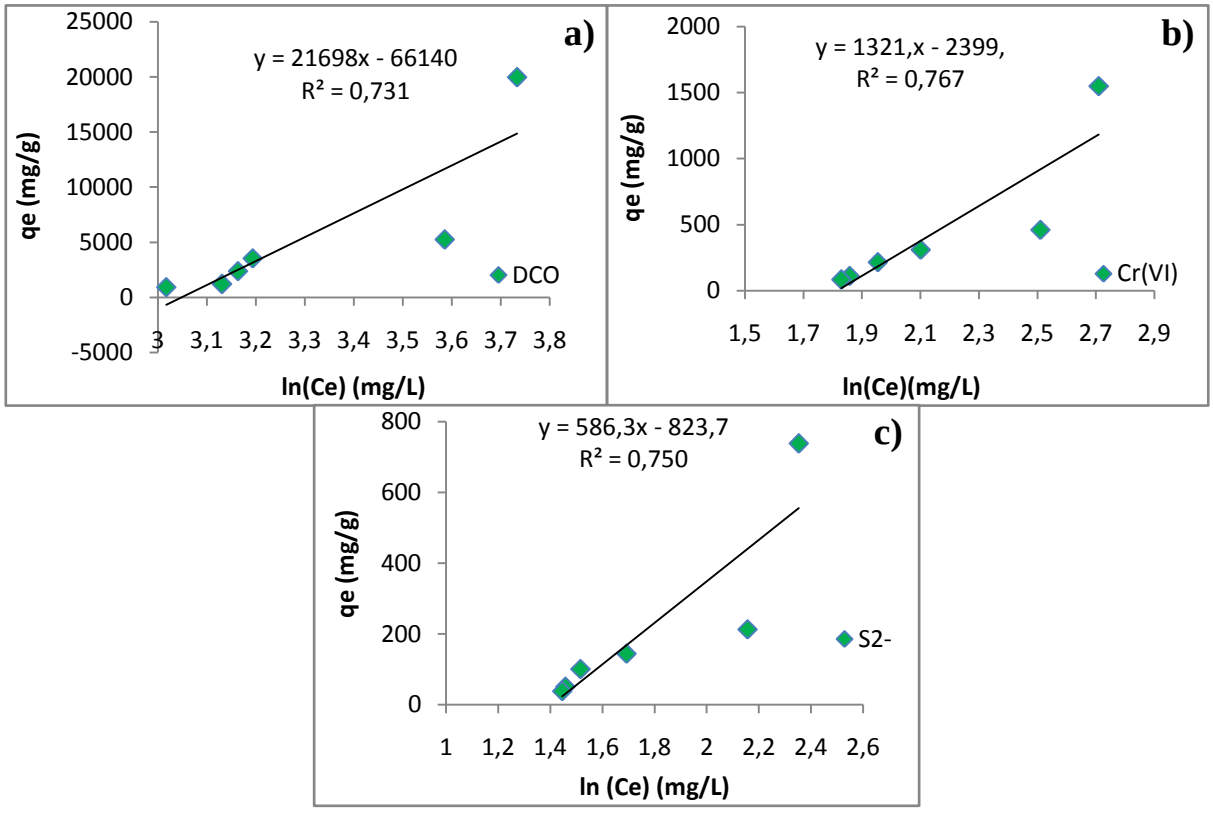


Figure 55: Isotherme de Temkin : **a)** DCO ; **b)** Cr(VI) ; **c)** S^{-2}

En effet, ces isothermes ont été établies à un pH de 8, une température de 30°C, sous une vitesse d'agitation de 100 tr/min. En se basant sur ces figures ci-dessus, les paramètres qm, K_L, n, K_F, K_T, β et les coefficients de régression R^2, ont été calculés et présentés dans le **tableau 29.**

Tableau 29 : Résultats des paramètres des trois modèles d'isotherme de la DCO, du Cr(VI) et des S^{2-}

		DCO	Cr(VI)	S^{2-}
qe (exp) (mg/g)		2496	223,7	106,8
Isotherme de Langmuir	K_L (L/mg))	0,00034	0,0135	0,0166
	qm (cal) (mg/g)	2500	220	100
	R^2	0,75	0,873	0,774
Isotherme de Freundlich	K_F (L/mg)	0,18	0,87	1,15
	n	0,637	0,84	0,9
	R^2	0,868	0,906	0,98
Isotherme de Temkin	K_T (L/mg)	0,047	1,16	0,99
	β	21698	1321	586.3
	R^2	0,731	0,767	0,75

D'après le modèle de Langmuir qm de la DCO, du Cr(VI) et des S^{2-}, sont respectivement de 2500 mg/g, 220 mg/g et 100 mg/g. Ces valeurs sont proches des valeurs expérimentales obtenues. Les valeurs de K_L obtenues sont inférieures à 1, ceci indique que l'adsorption est favorable (Hall et *al.*, 1966). Toutefois, la comparaison des coefficients de régression R^2 de ces trois modèles, nous a permis de conclure que le modèle Freundlich donne les valeurs R^2 les plus élevées par rapport aux modèles Langmuir et Temkin. En conséquence, il est évident que les mécanismes d'adsorption ont suivi ce modèle. Alors, d'après la théorie de Freundlich, ceci montre la possibilité de la formation d'une monocouche ou plus sur la surface, ainsi cela indique que les sites sont hétérogènes avec des énergies différentes de fixation. En outre, les valeurs n sont inférieures à 1, donc ceci pourrait révéler que l'adsorption peut être chimique (Dawood et *al.*, 2012). Par ailleurs, les valeurs 1/n sont aussi supérieures à 1, ceci indique que le type d'adsorption est concave du type S (Bouzid, 2010), chose qui concorde parfaitement aux résultats précédents.

III-3-3 Adsorption thermodynamiques

L'isotherme thermodynamique a été étudiée par le modèle de Van't Hoff. Notant que les équations de cette isotherme sont détaillées dans la partie précédente (Partie II, chapitre III), la **figure 56** représente les courbes de cette isotherme pour la DCO, le Cr(VI) et les S^{2-}.

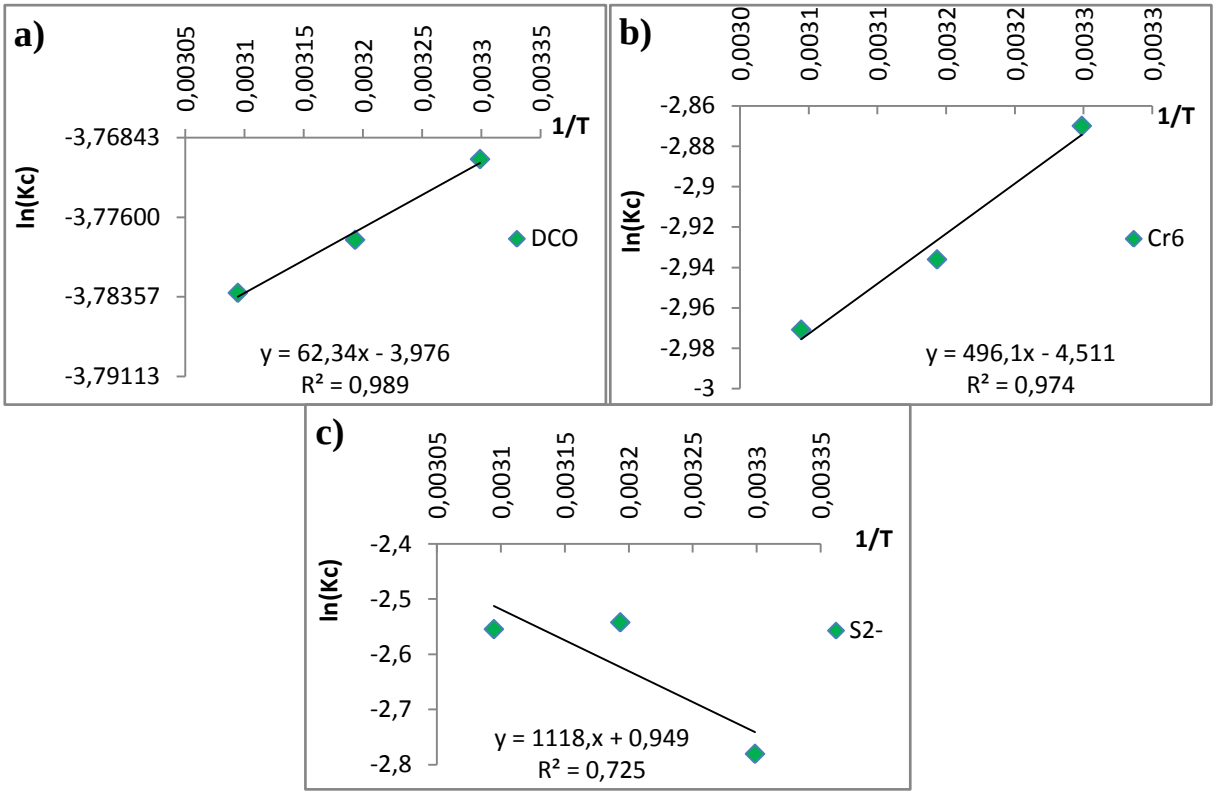


Figure 56: Isotherme de de Van't Hoff : **a)** DCO ; **b)** Cr(VI) ; **c)** S^{-2}

A partir de la figure ci-dessus, nous avons calculé les paramètres thermodynamiques ΔG^0, ΔH^0 et ΔS^0. Ces derniers sont démontrés dans le **tableau 30** ci-dessous.

Tableau 30 : Paramètres thermodynamiques d'adsorption pour la DCO, le chrome VI et les sulfures

	Température(K)	ΔH° Kj/mol	ΔS° Kj/mol/K	ΔG° Kj/mol
DCO	293	0,55205	0,033	-9,1219
	303			-9,4519
	313			-9,7819
	323			-10,1119
Cr(VI)	293	4,1244	0,03750445	-6,87002952
	303			-7,24507402
	313			-7,62011852
	323			-7,99516302
S2-	293	3,585	0,03102	-5,508513
	303			-5,818713
	313			-6,128913
	323			-6,439113

Etant donné que les paramètres thermodynamiques peuvent influencer l'adsorption, le concept thermodynamique montre que le changement d'entropie est la force motrice dans un système isolé, dans lequel l'énergie ne peut pas être gagnée ou perdue (Malwade et *al.*, 2016). En

conséquence, les valeurs ΔS^0 positives, qui oscillent aux alentours de 0,03, indiquent que l'adsorption est aléatoire. Ainsi, elles indiquent la grande stabilité de ce phénomène sans modification de la structure de l'interface solide/liquide (Aziz et *al.*, 2009). Ceci peut être expliqué par le déplacement des molécules d'eau adsorbées par les adsorbats, afin de gagner plus d'énergie qui a été perdue par ces derniers, chose qui permet le caractère aléatoire du système (Dhorabe et *al.*, 2016). Ainsi, les valeurs positives de ΔH^0, qui varient entre 0,5 et 4,12 kj/mol, indiquent que le processus d'adsorption est endothermique (Ruhan et *al.*, 2009). Finalement, les valeurs négatives de ΔG^0 confirment que le processus se déroule spontanément, et alors ce processus est qualifié d'ex-ergonique. En outre, l'augmentation de ΔG^0 en fonction de la température montre aussi, la faisabilité d'adsorption en hautes températures.

III-4 Modélisation du processus

III-4-1 Plan de Criblage Plackett-Burman

III-4-1-1 Plan expérimental d'adsorption

Nous avons cinq facteurs (Température, pH, masse des cendres volantes, temps de contact et vitesse d'agitation), qui influencent le processus d'adsorption. Le degré d'influence varie d'un paramètre à l'autre. Afin de déterminer les paramètres les plus influençant et de passer à leur modélisation par la surface de réponse, un criblage de ces cinq paramètres est recommandé. Un plan de criblage Plackett-Burman a été établi, et par la suite, huit expériences ont été menées et conçues selon la matrice d'Hadamard. Le **tableau 31** montre ces huit expériences et le niveau inférieur et supérieur pour chaque paramètre en fonction des réponses de la DCO, du chrome VI et des sulfures.

Tableau 31 : Plan d'expériences de Plackett-Burman d'adsorption d'effluent composite de Tannerie

N° Exp	T (°C)	Masse d'adsorbant (g)	pH	Temps de contact (min)	Vitesse d'agitation (tr/min)	Taux d'abattement (%)		
						DCO	Cr(VI)	S^{2-}
1	40	1,5	9	10	150	85	86	87
2	30	1,5	9	40	100	90	92	93
3	30	0,25	9	40	150	83	84	84
4	40	0,25	4	40	150	76	77	78
5	30	1,5	4	10	150	75	75	76
6	40	0,25	9	10	100	80	80	81
7	40	1.5	4	40	100	86	88	91
8	30	0,25	4	10	100	72	72	72

III-4-1-2 Etude de l'effet des paramètres d'adsorption et diagramme de Pareto

Après l'enregistrement des réponses montrées dans le **tableau 31**, l'effet de chaque paramètre a été déterminé et présenté dans la **figure 57**. Cependant, nous constatons que la masse d'adsorbant (Les cendres volantes), le pH et le temps de contact sont les paramètres les plus influençant pour la DCO, le Cr(VI) et les ions sulfures (leur effet varie entre 3,5 et 4). La température a un faible effet sur l'abattement de ces polluants (Ne dépasse pas 1), tandis que la vitesse d'agitation n'a pas un effet positif (Effet négatif pour les trois polluants).

Une fois l'effet de chaque paramètre est démontré, le diagramme de Pareto est conçu. Ce dernier indique les 20% des paramètres qui ont plus de 80% d'influence sur les réponses. La **figure 58** représente les diagrammes des effets Pareto pour chaque paramètre individuel et les effets cumulés de tous les paramètres. En conséquence, nous constatons que les effets cumulés de la masse d'adsorbant (Cendres volantes), du pH et du temps de contact, sont de l'ordre de 90% pour les trois polluants (DCO, Cr(VI) et S). De ce fait, la surface de réponse (RSM) sera basée sur ces trois paramètres : le pH, le temps de contact et la masse des cendres volantes.

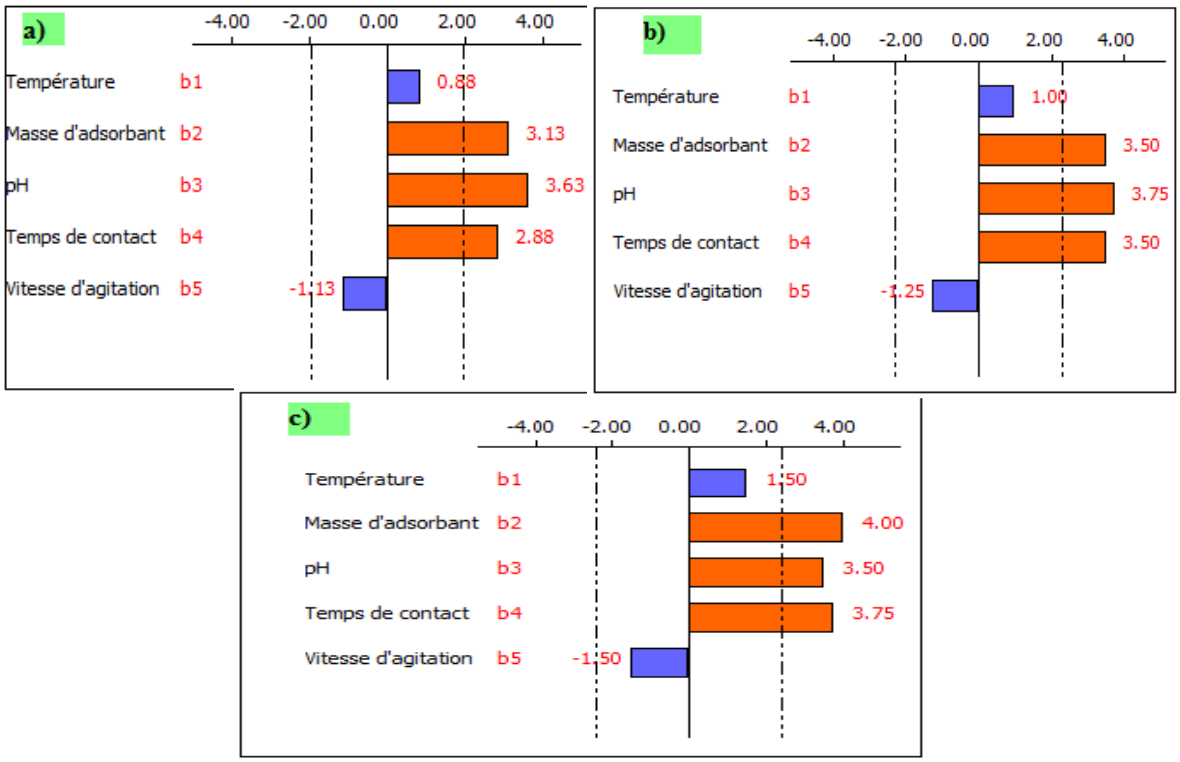


Figure 57 : Diagramme des effets des paramètres d'adsorption sur l'effluent composite de tannerie : **a)** DCO ; **b)** Cr(VI) ; **c)** S^{-2}



Figure 58 : Diagramme de Pareto des paramètres d'adsorption : **a)** DCO ; **b)** Cr(VI) ; **c)** S^{-2}

III-4-2 Surface de réponse RSM avec conception composée centrale CCD d'adsorption

III-4-2-1 Plan d'expérience

Nous avons sélectionné trois paramètres pour la conception du plan de la surface de réponse (RSM), à savoir, la masse des cendres volantes, le pH et le temps de contact. De ce fait, neuf expériences ont été établies pour déterminer les réponses de la DCO, du Cr(VI) et des ions sulfure. Ces expériences sont présentées dans le **tableau 32**.

Tableau 32 : Conception expérimentale de l'effluent composite de tannerie en fonction des paramètres du processus d'adsorption et les réponses enregistrées

N° Exp	Masse d'adsorbant (g)	pH	Temps de contact (min)	Taux d'abattement (%)		
				DCO	Cr(VI)	S^{2-}
1	0,5	4	10	70	62	69
2	0,5	4	30	74	66	72
3	1,5	4	10	72	70	72
4	1,5	4	30	85	79	81
5	0,5	9	10	72	69	70
6	0,5	9	30	76	77	79
7	1,5	9	10	90	92	93
8	1,5	9	30	94	93	94
9	1	6.5	20	80	81	82

III-4-2-2 Analyse de régression d'adsorption

Après la détermination des réponses de ces trois paramètres, les coefficients de régression ont été calculés pour chaque modèle de réponse établi (DCO ; Cr(VI) ; S^{2-}), et par la suite, les équations d'interactions entre les capacités d'adsorption et les paramètres étudiés de ce processus ont été déterminées. Ces équations sont décrites ci-dessous, d'où Y est la capacité d'adsorption, X1 est le temps de contact en min, X2 est la masse des cendres volantes en g et X3 est le pH.

Equation de régression de la DCO :

$$Y_{DCO} = 79{,}222 + 3{,}125\ X1 + 6{,}125\ X2 + 3{,}875\ X3$$

Equation de régression du Cr(VI) :

$$Y_{Cr(VI)} = 76{,}556 + 2{,}75\ X1 + 7{,}5\ X2 + 6{,}75\ X3$$

Equation de régression des ions sulfure :

$$Y_{S^{2-}} = 79{,}111 + 2{,}75\ X1 + 6{,}25\ X2 + 5{,}25\ X3$$

De ce fait, ces équations montrent l'effet d'interaction entre ces trois paramètres sur la capacité d'adsorption pour la DCO, le Cr(VI) et les S^{2-}. En effet, ces coefficients sont très significatifs ($P < 0{,}01$ ***), et leur facteur d'inflation est de l'ordre de 1. Ceci indique que la matrice d'expériences apporte l'information désirée (Hawkins et Eplett, 1982)

III-4-2-3 Analyse des réponses du plan d'expériences par l'ANOVA

La signification des coefficients obtenus des équations empiriques, les coefficients R^2 de régression linéaire et les résidus, a été étudiée par l'ANOVA d'où les valeurs F et P ont été calculées selon la variation des variables indépendantes et les réponses. D'après Iqbal et *al.*

(2016), une faible valeur P et une valeur élevée F montre les effets significatifs des coefficients correspondants. Le **tableau 33** démontre les valeurs F et P obtenus pour les modèles d'élimination de la DCO, du Cr(VI) et des S^{2-}. Alors, nous remarquons des faibles valeurs P (< 0,01***) par rapport aux grandes valeurs F. Ceci révèle que les régressions des modèles de DCO, de chrome et des sulfures sont fortement significatives. En outre, le coefficient de régression R^2 a dépassé 0,98 pour tous les modèles d'élimination, chose qui indique l'interaction et les effets significatifs des paramètres d'adsorption étudiés. Ainsi, il montre que les réponses des modèles sont en accord avec les valeurs obtenues de ces paramètres.

Tableau 33: Analyse de la variance (ANOVA) des modèles d'élimination de la DCO, du Cr (VI) et des S^{2-} par adsorption de l'effluent composite de tannerie

Modèle	R^2	Somme des carrés	Résidus	F value	P value
DCO	0,983	595,56	97,18	19436,11	< 0,01 ***
Cr(VI)	0,988	958,22	83,22	21664,44	< 0,01 ***
S^{2-}	0,98	712,9	119,39	23877,77	< 0,01 ***

III-4-2-4 Plan de surface de réponse d'adsorption

Les graphiques de surface de réponse ont été construits en variant deux paramètres et en fixant un, afin de déterminer le modèle optimal pour chaque réponse. La **figure 59** représente les réponses optimales pour la DCO, le Cr(VI) et les S^{2-}. Cependant, la masse des cendres volantes, le temps de contact et le pH, ont des effets significatifs sur l'adsorption de l'effluent composite de tannerie. En fait, les taux d'élimination ont été généralement remarqués à des doses élevées d'adsorbant, ceci est dû à la surface spécifique élevée en grandes doses, et par la suite, la disponibilité des sites d'adsorption (Iqbal et *al.*, 2016). D'après la **figure 59**, les réponses optimales sont de 92 % (Temps de contact= 30min ; masse d'adsorbant, 1,4 g ; pH= 8,5), 90,025% (Temps de contact= 26 min ; dose d'adsorbant= 1,4 g ; pH= 9) et de 91,13% (Temps de contact= 22,8 min ; dose d'adsorbant= 1,5 g ; pH= 9) respectivement pour la DCO, le Cr(VI) et les S^{2-}. Par conséquent, ces modèles pourraient être utilisés pour déduire la réponse maximale de chaque adsorbat.

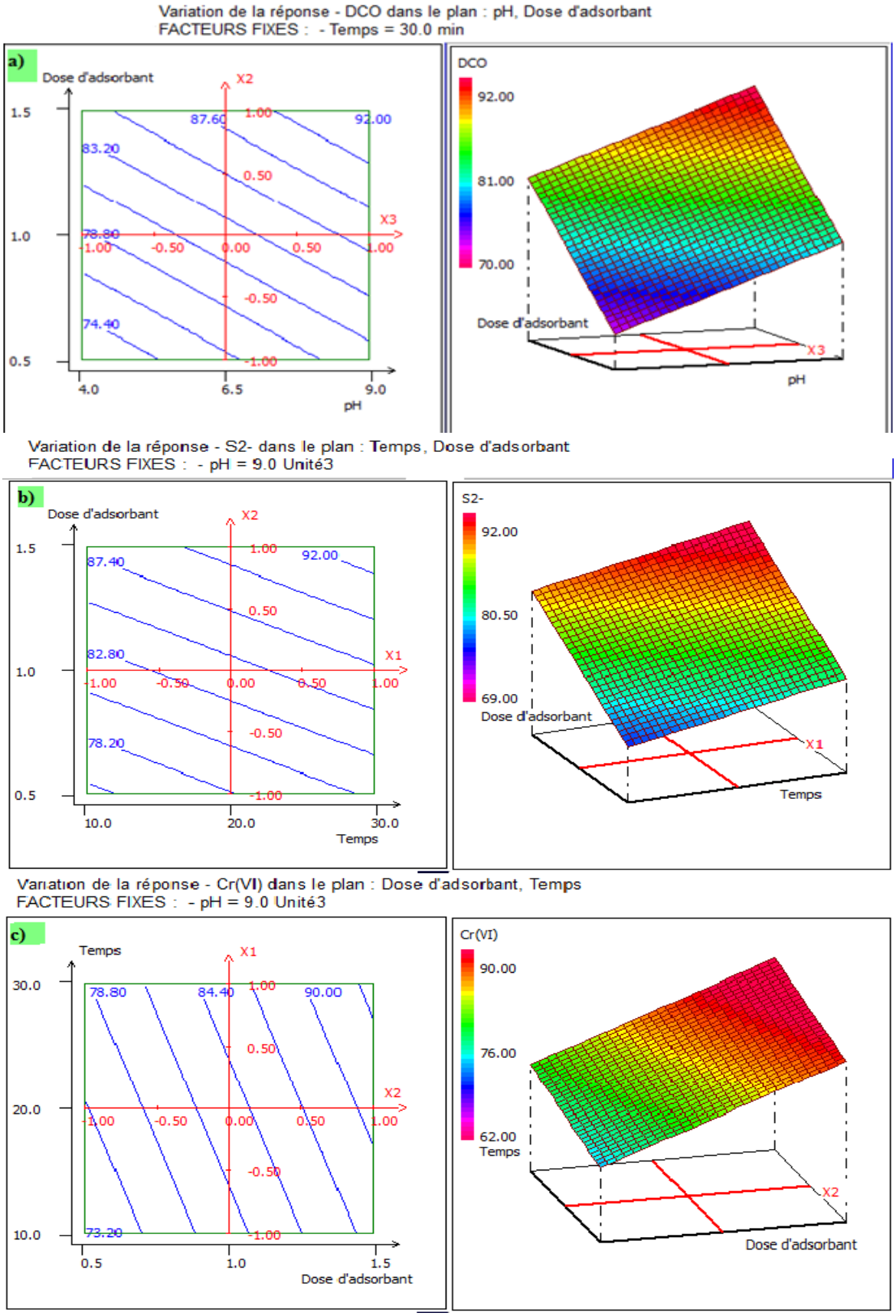


Figure 59 : Variation des réponses d'adsorption en fonction du pH, du temps de contact et de la masse d'adsorbant : **a)** DCO ; **b)** S^{-2}; **c)** Cr(VI)

IV-Adsorption en lit fixe

IV-1 Détermination de la hauteur du lit

Afin de déterminer la hauteur du lit des cendres volantes, le modèle de Bohart-Adams a été adopté. En effet, les équations descriptives de ce modèle sont détaillées dans la partie II, chapitre III. Ce modèle nous a permis de déterminer la hauteur de lit fixe à t= 0 selon la relation 14: $\boldsymbol{X0 = \frac{U}{K.N0} Ln \left(\frac{C^{\circ}}{C} - 1\right).}$

De ce fait, l'application de cette équation repose d'abord sur le calcul de U (Vitesse superficielle de liquide) et de K (Constante). Ces deux paramètres sont déterminés à partir de la courbe t= f(X) selon l'équation 13 (**Figure 60**).

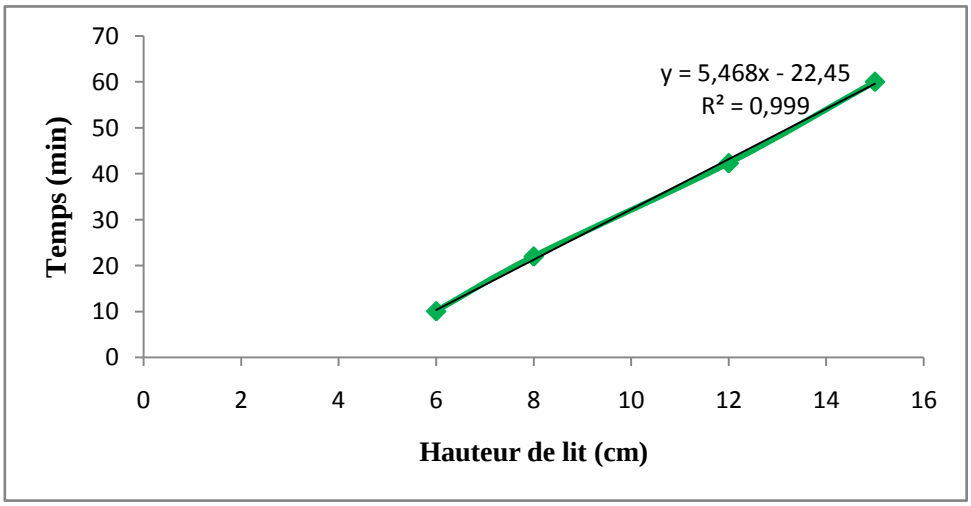


Figure 60: Temps de séjour en fonction de la hauteur de lit fixe des cendres volantes

Alors, nous observons que cette courbe (t=f(X)) est une droite linéaire avec un coefficient élevé de régression et proche de 1 (0,999). Ceci montre la forte liaison entre le temps de séjour et la hauteur de lit. Après la détermination de tous les paramètres nécessaires, la hauteur du lit calculée a été de l'ordre de **0,613 m.**

IV-2 Résultats du traitement de l'effluent composite de tannerie par adsorption en lit fixe

IV-2-1 Abattement des paramètres physico-chimiques

Après la détermination de la hauteur du lit, nous avons garni une colonne en pyrex avec les cendres volantes à hauteur 0,613 m. Le **tableau 34** représente les résultats des paramètres physico-chimiques durant le traitement de l'effluent composite de tannerie par filtration. Ces taux d'abattement sont les taux d'abattements moyens du premier mois de traitement.

Tableau 34 : Résultats des paramètres physico-chimiques avant et après filtration de l'effluent composite de tannerie sur les cendres volantes

Paramètres	Avant filtration	Après filtration			Normes Marocaines de rejet (Bulletin officiel)	
		Concentrations moyennes	Q moyennes (mg/g)	Taux d'abattement (%)	2013	2018
pH	8,5 ± 0,2	9± 0,12	--	--	6,5-8,5	5,5-9,5
CE (mS/cm)	22 ± 2	0,76 ± 0,07	0,016 ± 0,001	99± 0,1	2,7	2,7
MES (mg/L)	4500 ± 100	0± 0,001	3,43 ± 0,002	100 ± 0,25	30	100
DCO (mg d'O_2 /L)	14200 ± 250	45± 2,4	10,8 ± 0,3	99,68± 0,05	120	500
DBO_5 (mg d'O_2 /L)	1480 ± 90	4± 0,5	1,12 ± 0,04	99,73 ± 0,03	40	100
NTK (mg/L)	470 ± 1,63	0,55± 0,04	0,35 ± 0,03	99,88 ± 0,02	40	40
NH_4^+ (mg/L)	70,6 ± 2,5	0 ± 0,08	0,054 ± 0,01	100 ± 0,04	40	-
NO_3^- (mg/L)	45,3 ± 1,5	0± 0,072	0,034 ± 0,005	100 ± 0,05	40	-
PO_4^{3-} (mg/L)	10,8 ± 1	0± 0,03	0,008 ± 0,0001	100 ± 0,01	-	-
SO_4^{2-} (mg/L)	2660 ± 20	60± 2	1,8 ± 0,02	97,74 ± 0,06	500	600
S^{2-} (mg/L)	420,6 ± 12,4	0± 0,03	0,32 ± 0,01	100 ± 0,02	0,5	1
Décoloration	--	--	--	100%	--	--

D'après **le tableau 34**, nous remarquons une augmentation du pH dans le filtrat. Ceci pourrait être normal en raison de l'aspect alcalin des cendres volantes (pHpzc = 9,78). Cette augmentation pourrait être due au relargage des ions minéraux, vu que les cendres volantes sont riches en minéraux selon les résultats d'ICP. Ce résultat est en accord avec celui trouvé par EL Fadel (2013), qui a justifié l'augmentation du pH dans les lixiviats ; après filtration sur les cendres volantes ; par la basicité des cendres volantes provenant des feldspaths.

Durant la première semaine, nous avons constaté une diminution brutale de leur teneur initiale, dont les taux d'abattement ont été de 100% pour tous les paramètres sauf la CE. Ensuite, ces taux d'abattement ont légèrement diminué pour certains paramètres, mais l'élimination des MES, des NH_4^+, des NO_3^-, des PO_4^{3-} et des S^{2-}, est restée stable durant le premier mois et dont le taux d'abattement était de 100%. Ceci pourrait être expliqué par la masse élevée des cendres volantes utilisées, qui était de l'ordre de 262 g. Cette masse augmente la surface spécifique et par la suite les sites d'adsorption. En outre, le pH de

l'effluent de tannerie a été de l'ordre de **8,5 ± 0,2,** qui est inférieur du pHpzc. Ceci indique que la surface se chargera positivement au fur et à mesure, et par conséquent, elle va capter toutes les molécules et les ions chargés négativement tels que NO_3^-, PO_4^{3-}, S^{2-} et SO_4^- . En effet, ce pH de l'effluent s'est révélé comme le pH optimal d'adsorption, chose qui pourrait justifier les taux d'abattement élevés de tous les paramètres physico-chimiques. Ainsi, les modèles de cinétique et d'isotherme ont montré que l'adsorption par les cendres volantes pourrait être en multicouches, chimique et physique à la fois. En considérant ces raisons, nous pouvons comprendre ces taux d'abattement élevés obtenus. Par ailleurs, nous observons que les quantités adsorbées (Q) sont faibles pour tous les paramètres. Cela indique que le support pourrait adsorber une autre quantité de pollution. Ceci est dû à la grande dose des cendres volantes utilisée. Ce résultat correspond à celui trouvé par Ching et *al.* (2011).

D'autre part, la structure mésoporeuse, le taux élevé des micropores et la faible granulométrie des cendres volantes, peuvent justifier les taux élevés de la DCO, de la DBO_5 et des MES, d'où les grosses molécules vont être piégées au niveau de ces pores. Le pH basique de l'effluent et des cendres volantes favorisent d'adsorption de la matière organique par la formation des complexes organo-minéraux (Ridha, 1998). Par ailleurs, nos taux d'abattement obtenus sont supérieurs par rapport à ceux trouvés par Pala et Tokat (2002). Ces derniers avaient obtenus 78% et 86% respectivement pour la DCO et la DBO_5, en utilisant le charbon actif commercialisé pour la filtration des effluents de tanneries. Cependant, les cendres volantes ont révélé un pouvoir épuratoire très élevé par rapport au charbon actif commercial, qui est connu comme le meilleur adsorbant à l'échelle internationale (Altmann et *al.*, 2014). Ce fort pouvoir épuratoire peut être dû à la composition minéralogique des cendres volantes (Résultats d'ICP), particulièrement la concentration importante de silice (60%). Ce dernier est connu comme le meilleur adsorbant de la matière organique (Trouvé et *al.*, 2012 , Talouizte, 2014), ce qui explique par conséquent le taux d'abattement élevé de la DBO_5 et la DCO.

D'ailleurs, la **figure 61** démonte l'aspect microscopique des cendres volantes avant et après la filtration et révèle l'adsorption des polluants de l'effluent de tanneries par la matrice. Nous remarquons alors, l'absorption des molécules par les pores et la formation d'une couche sur les granules. Ceci confirme les taux d'élimination élevés obtenus.

Aussi, Halim et *al.* (2010) ont démontré que l'abattement de la matière organique peut être réalisé à travers deux mécanismes. Le premier est l'adsorption chimique, durant laquelle un échange d'ions à la surface peut être mis en évidence. Le second est l'adsorption physique où

les substances non polaires peuvent être absorbées par les micropores ou adsorbées à la surface du support de filtration.

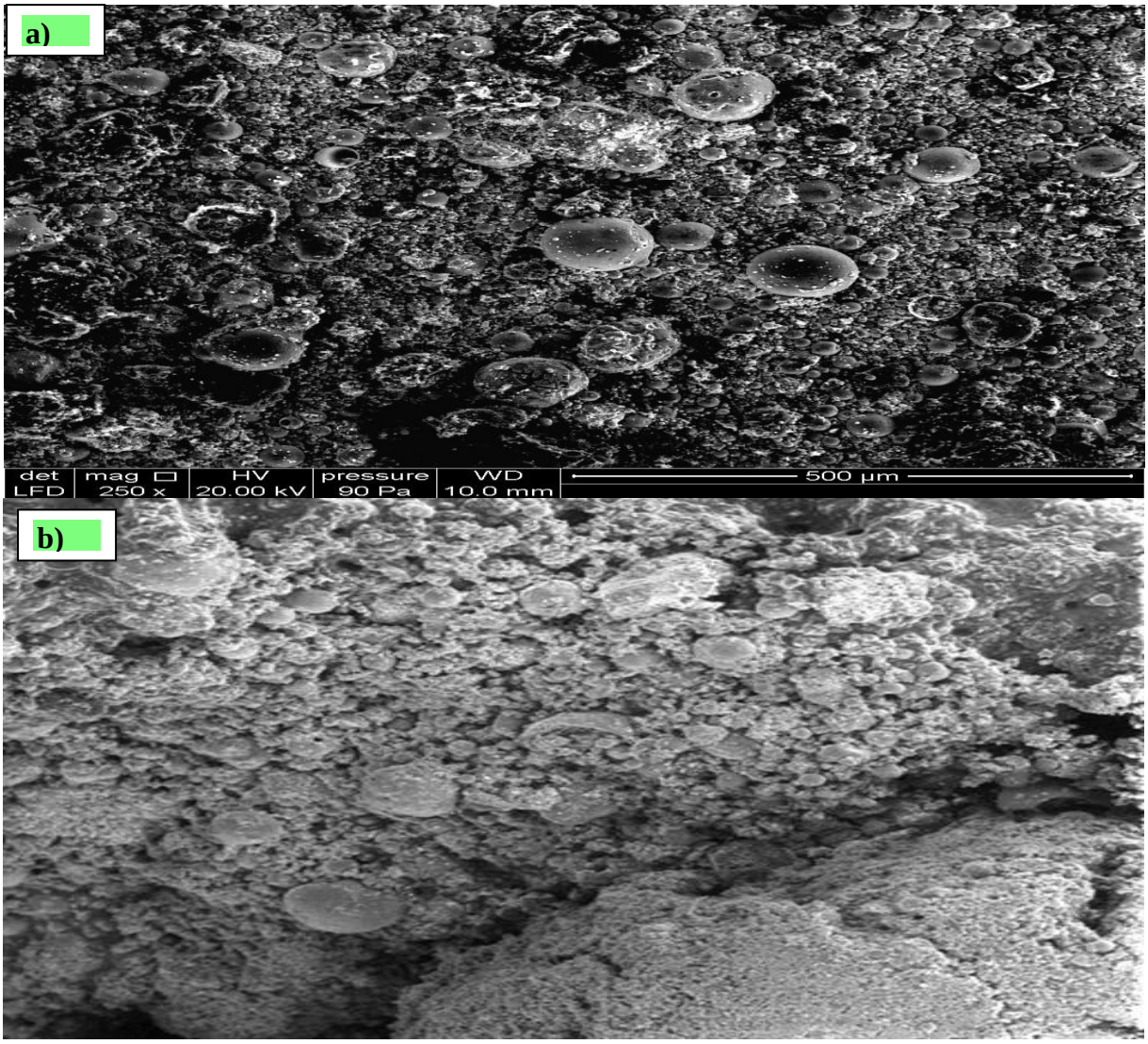


Figure 61 : Aspect microscopique des cendres volantes réalisé par le MEB : (**a**) avant la filtration, (**b**) après un mois de filtration

Par ailleurs, la formation d'un biofilm, sur la surface inerte de la matrice filtrante, pourrait également être l'origine de l'élimination de la matière organique et minérale (Laidi, 2017).

Concernant la conductivité électrique qui reflète les sels; son taux d'élimination est de 99%. Ceci peut être dû à l'établissement des liaisons chimiques entre les sels et la matrice filtrante et/ou entre d'autres substances polaires adsorbées, puisque l'adsorption par les cendres volantes peut être collective ou en multicouche. En effet, ce taux d'élimination de la CE est supérieur par rapport à celui obtenu par le traitement biologique SBR en utilisant différentes charges volumiques (Elkarrach et *al.*, 2018 ; Elkarrach et *al.*, 2020a).

Concernant les formes azotées, leurs taux d'élimination pourraient également être dus à la composition chimique des cendres volantes. En fait, le pourcentage élevé d'oxyde d'aluminium peut jouer un rôle important dans l'augmentation de la force d'attraction, ce qui permet l'adsorption des molécules cationiques à savoir les ions NH_4^+ (Baohua et *al.*, 2007). D'autre part, le pH basique du milieu favorise la croissance des bactéries nitrifiantes telles que *Nitrosomonas,* qui exige un pH compris entre 7, 4 et 9, et *Nitrobacter* qui nécessite un pH entre 8,5 et 9,1 (Stand, 2006). Ces bactéries peuvent convertir l'ammonium en nitrates (Stand, 2006), cela peut aussi justifier le taux d'abattement d'ammonium. Par ailleurs, les nitrates peuvent être éliminés par une dénitrification grâce aux conditions anoxiques au niveau du milieu de lit filtrant (Al-Rekabi, 2015).

Quant aux ortho-phosphates, leur taux d'élimination est probablement dû à la précipitation de ces ions sur les oxydes d'aluminium et de fer vu que les cendres volantes sont riches par ces éléments (Résultats d'ICP). De plus, ces ions pourraient être assimilés par des bactéries qui sont présentes dans le biofilm formé sur la matrice filtrante.

Les sulfates et les sulfures pourraient aussi être éliminés par des bactéries sulfato-réductrices qui peuvent être présentes dans le biofilm formé vu la présence des conditions anoxiques favorables pour leur croissance.

Ces taux d'abattement élevés de tous les paramètres physico-chimiques sont confirmés par le taux de décoloration qui atteint 100 % et illustrés par la **figure 62**.

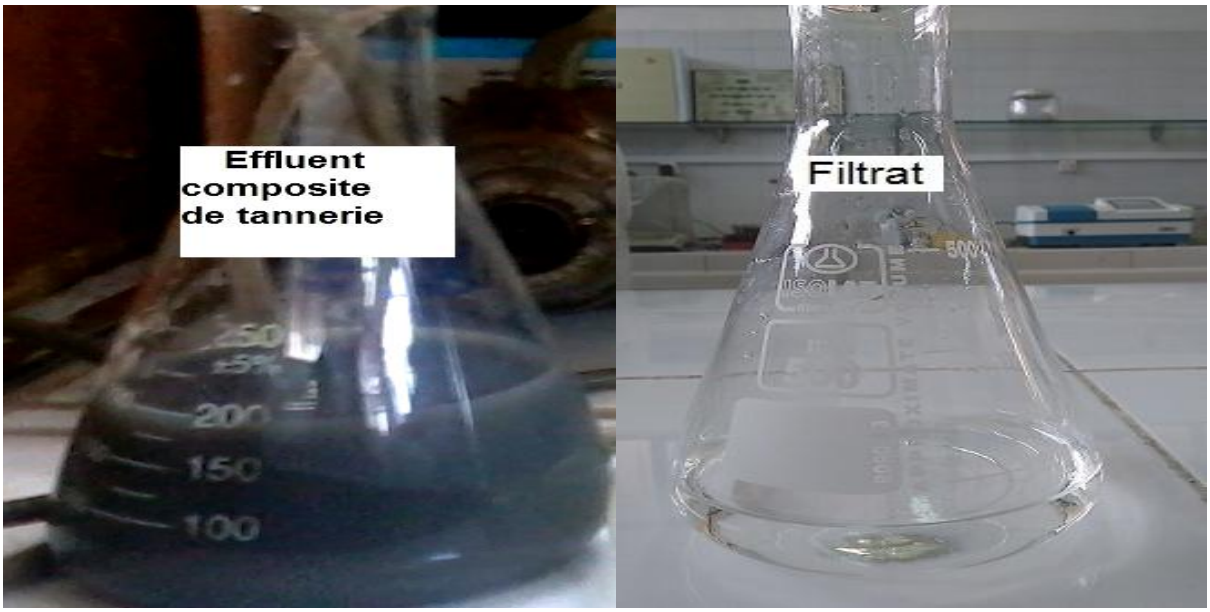


Figure 62 : Taux de décoloration de l'effluent composite de tannerie après la filtration sur les cendres volantes

En effet, le filtrat a répondu parfaitement aux normes de rejet en termes de tous les paramètres physico-chimiques et nos taux d'abattement sont supérieurs à ceux obtenus par la coagulation floculation (Goswami et Mazumder, 2014), par l'électrocoagulation (Tchamango et *al.*, 2016) ou même par le charbon actif (Ayoub et *al.*, 2011).

IV-2-2 Abattement des métaux lourds

Le **tableau 35** monte les résultats des métaux lourds avant et après la filtration de l'effluent composite de tannerie sur les cendres volantes. Alors, nous constatons un taux d'élimination très élevée pour tous les métaux lourds. Cette élimination a atteint 100% durant les deux premières semaines pour tous les métaux lourds analysés, puis elle a légèrement diminué pour le chrome. En effet, le filtrat a fortement répondu aux normes Marocaines de rejet et les taux d'abattement sont supérieurs par rapport à ceux obtenus par le traitement biologique (SBR) (Elkarrach et *al.*, 2018 ; Elkarrach et *al.*, 2020a) et à ceux obtenus par Qiu et Zheng (2009).

Tableau 35: Résultats des métaux lourds avant et après la filtration par les cendres volantes durant le premier mois du traitement

Paramètres	Avant filtration	Après filtration			Normes Marocaines de rejet (Bulletin officiel)	
		Concentrations moyennes	Q moyennes (mg/g)	Taux d'abattement (%)	2013	2018
Al (mg/L)	5,44 ± 0,6	< 0,001	0,0041	100 ± 0,001	5	10
Cr (T) (mg/L)	920 ± 20,04	0 ,05 ± 0,01	0 ,7	99,99 ± 0,01	0,5	2
Cr (VI) (mg/L)	547 ±3,4	0 ± 0,01	0,417	100± 0,001	0,1	0,2
Fe (mg/L)	3,9 ± 0,4	< 0,001	0,003	100 ± 0,001	5	5
Cd (mg/L)	0,1 ± 0,07	< 0,001	$7\ 10^{-5}$	100 ± 0,001	0,2	0,25

De ce fait, les cendres volantes ont montré un fort pouvoir épuratoire par rapport au charbon actif commercialisé. Ceci pourrait être dû à plusieurs raisons à savoir :

- La surface spécifique élevée.
- La composition minérale riche en silice et en aluminium
- La structure poreuse et la faible taille des granules

D'après Al-Zboona et *al.* (2011), la silice et l'aluminium jouent un rôle important dans la rétention des métaux lourds. Ils ont aussi signalé que l'élimination des ions métalliques peut être effectuée soit par l'établissement d'une liaison chimique à travers un échange d'ions, ou bien par adsorption physique. Par ailleurs, l'oxyde de manganèse présent dans les cendres volantes a une affinité particulière pour certains métaux lourds tels que Al, Cr, Cu,Zn…etc, ce qui permet leur adsorption en grande quantité (Ming et *al.*, 2000).

D'autre part, l'élimination des métaux lourds pourrait également être due à la biosorption de ces métaux lourds par les micro-organismes du biofilm formé sur la matrice filtrante.

IV-3 Perçage et régénération des cendres volantes

La durée de vie du support d'adsorption et son colmatage à court terme sont parmi les inconvénients majeurs de la technique de filtration. Il est évident que les cendres volantes ont une forte capacité épuratrice et peuvent remplacer le charbon actif commercialisé, mais il faut aussi étudier leur durée de vie et leur perçage. Pour cela, nous avons suivi la concentration de la DCO dans le filtrat jusqu'à l'obtention de la DCO de l'effluent à traité. La **figure 63** montre l'évolution de la DCO en fonction du temps durant chaque cycle de perçage. Cette étude a été réalisée à une température ambiante et un débit journalier de 200 ml.

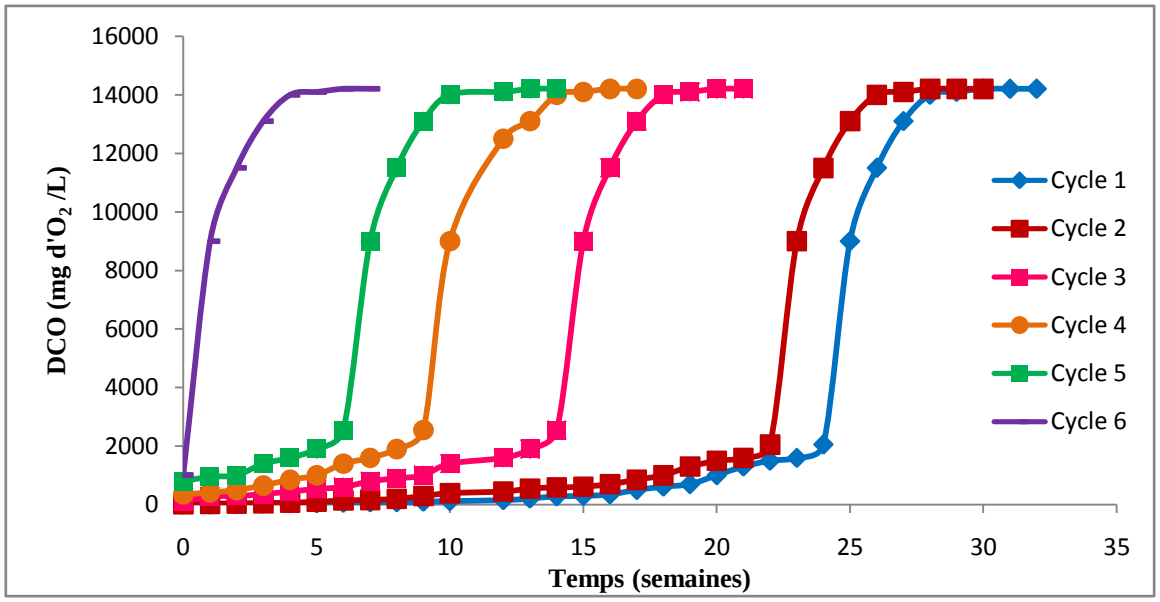


Figure 63: Evolution de la DCO en fonction du temps pour chaque cycle de perçage des cendres volantes

Cependant, nous observons que les courbes de cinq premiers cycles ont la forme S, une pente verticale et un temps de perçage élevé. Ainsi, les deux premiers cycles, leur temps de perçage

a dépassé 20 semaines. Ceci indique la meilleure efficacité des cendres volantes (Creanga, 2007; Krou, 2010). Alors, les cendres volantes peuvent être régénérées cinq fois, avec une durée de vie totale de 19 mois (1,5 an). Cette durée est divisée entre ces cinqs cycles comme suivant : Cycle 1 = 24 semaines ; Cycle 2 = 22 semaines ; Cycle 3 = 15 semaines ; Cycle 4 = 9 semaines ; Cycle 5 = 5 semaines ; Cycle 6 = 1 semaine. La diminution de la durée de vie d'un cycle à l'autre pourrait être due à la forte stabilité des liaisons chimiques au niveau de l'adsorption chimique, et par la suite elles sont difficiles à les détruire durant l'étape de régénération. Krou (2010), a montré que la surface spécifique et le volume des pores peuvent être diminués d'un cycle à l'autre, chose qui pourrait être l'origine de la diminution de la durée de vie des cendres volantes après chaque cycle de perçage. Toutefois, la durée de vie des cendres volantes est largement supérieure à celle des charbons actifs commercialisés (Krou, 2010).

Aussi le débit de la colonne a diminué au cours de la filtration (la **figure 64)**. Alors, une diminution du débit de la colonne est observée au fur et à mesure de la saturation de la matrice filtrante. Ceci pourrait être expliqué par la diminution de la porosité du lit à travers l'accumulation des molécules dans les pores (Maazouzi et *al.*, 2007).

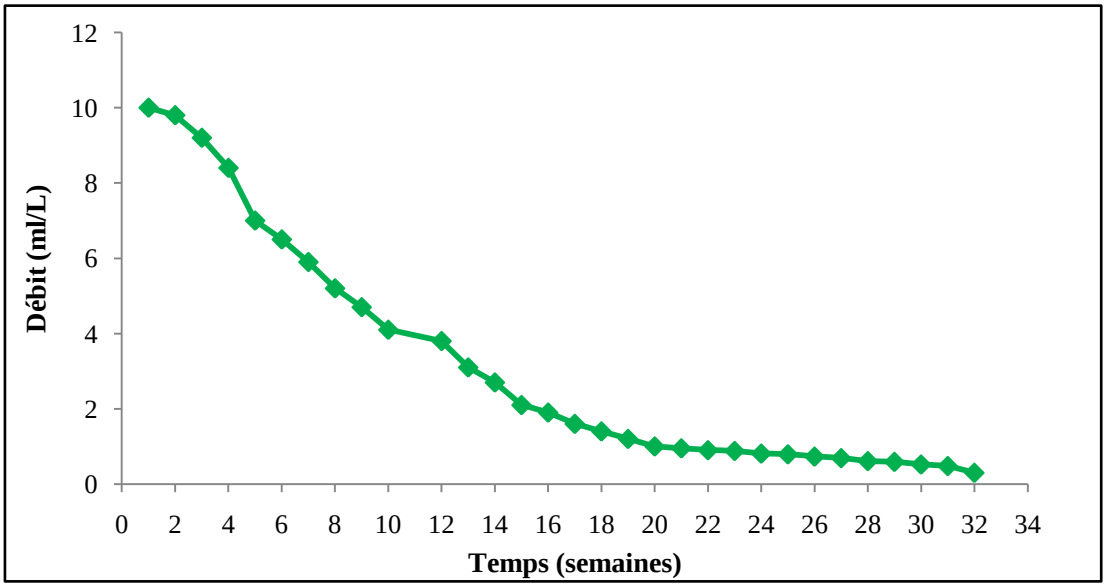


Figure 64: Evolution du débit de la colonne en fonction du temps lors du premier cycle de filtration

IV-4 Analyse statistique

Après une analyse des taux d'abattement obtenus par les deux types d'adsorption (Lit fluidisé ou lit fixe), nous constatons que l'adsorption en lit fixe a un effet très significatif par rapport

au lit fluidisé selon le test ANOVA à un facteur ($P < 0,05$). Néanmoins, l'adsorption en lit fluidisé nous a permis de comprendre le type et les mécanismes d'adsorption. Par ailleurs, l'adsorption en lit fixe a donné un effluent qui a répondu parfaitement aux normes marocaines de rejet.

V- Conclusion

La caractérisation des cendres volantes a montré que ce support a:

- Un indice d'iode très élevé (837,54 mg/g), qui reflète leur forte porosité.
- Un pHpzc de 9,78 qui montre leur aspect alcalin.
- Une grande surface spécifique (BET) de 3127,2 m^2/g avec un volume élevé des pores, d'où les mésopores sont dominants.
- Une forme sphérique avec une faible taille des granules, qui varie entre 32,9 nm et 101,3 µm.
- Une structure riche en silice et en aluminium (silico-alumineuse).

Le traitement de l'effluent composite de tannerie par adsorption a été effectué par deux types à savoir l'adsorption en lit fluidisé et l'adsorption en lit fixe en utilisant les cendres volantes comme adsorbant. En conséquence, l'étude de l'adsorption en lit fluidisé nous a permis de constater les points ci-dessous :

- L'optimisation des paramètres d'adsorption a révélé la valeur optimale pour chaque paramètre pour une forte capacité d'épuration. Ces valeurs optimales sont de 2 g, 8, 30 °C, 30 min et 100 tr/min pour la masse des cendres volantes, le pH, la température, le temps de contact et la vitesse d'agitation respectivement.

- La capacité d'élimination optimale a atteint 92,2% pour la DCO (pH = 9 ; Masse des cendres volantes = 2 g ; Temps de contact = 30 min Température = 30 °C ; Vitesse d'agitation = 100 tr/min), 90% pour le chrome hexavallent (pH = 8 ; Masse des cendres volantes = 2 g ; Temps de contact = 30 min ; Température = 30 °C ; Vitesse d'agitation = 100 tr/min) et 92% pour les sulfures (pH = 8 ; Masse des cendres volantes = 2 g ; Temps de contact = 30 min ; Température = 30 °C ; Vitesse d'agitation = 100 tr/min). Cette capacité peut être augmentée en augmentant la masse d'adsorbant. Toutefois, les concentrations finales de la DCO, du Cr(VI) et des S^{2-}, sont loin des normes Marocaines de rejet.

- L'étude de la cinétique d'adsorption par les cendres volantes, a indiqué que cette dernière suit le modèle pseudo-deuxième ordre, qui montre la possibilité des interactions chimiques entre les cendres volantes et l'adsorbat. Ce modèle a révélé les quantités adsorbées en

équilibre, qui sont de 2500, 250 et 111,11 mg/g respectivement pour la DCO, le chrome VI et les S^{2-}. Ces valeurs sont très proches des valeurs expérimentales obtenues.

- Quant aux isothermes d'adsorption, ils ont démontré que l'adsorption par les cendres volantes appartient au type S. Ce type indique que la surface d'adsorption est hétérogène et l'adsorption peut être en multicouche et coopérative. En plus, l'adsorption par les cendres volantes suit le modèle d'isotherme Freundlich, qui confirme que la surface est hétérogène et que l'adsorption peut être chimique/physique et en multicouche.

- L'isotherme thermodynamique est étudiée par le modèle de Van't Hoff. Ce modèle a démontré que l'adsorption est spontanée et endothermique.

- La modélisation de ce processus d'adsorption est effectuée par le plan surface de réponse RSM après un criblage des cinq facteurs d'adsorption par le plan de Plackett-Burman. Ce criblage a montré que la masse d'adsorbant, le pH et le temps de contact, sont les paramètres les plus influençant du processus d'adsorption. La surface de réponse a décrit les équations d'interaction pour une meilleure réponse de la DCO, du Cr(VI) et des S^{2-}. L'ANOVA a montré la forte signification des coefficients d'interaction et des coefficients de régression pour les trois réponses étudiées. En effet, la surface de réponse est étudiée par le modèle quadratique CCD et qui a fourni des résultats similaires aux résultats expérimentaux.

En ce qui concerne l'adsorption de l'effluent composite de tannerie en lit fixe (Filtration), elle nous a permis de déterminer les points suivants :

- La hauteur du lit, garnie par les cendres volantes, qui est de l'ordre de 0,613 m pour un débit journalier de 200 ml et en température ambiante. Cette hauteur est calculée grâce au modèle de Bohart-Adams.

- Le filtrat obtenu a répondu parfaitement aux normes Marocaines de rejet, dont les taux d'abattement obtenus ont atteint 100 % durant la première semaine du traitement pour tous les paramètres physico-chimiques avec une légère augmentation du pH dans le filtrat.

- La durée de vie des cendres volantes est de 19 mois divisés sur 5 cycles selon l'étude du perçage.

La comparaison de ces deux types d'adsorption a révélé que l'adsorption en lit fixe a un effet très significatif sur les taux d'abattement de tous les paramètres physico-chimiques. En revanche, l'adsorption en lit fluidisé a démontré le type et les mécanismes d'adsorption. Finalement, les cendres volantes ont montré un fort pouvoir épurateur mieux que celui du

charbon actif commercialisé que ça soit en lit fluidisé ou en lit fixe. En conséquence, les cendres volantes pourraient être considérées comme étant le meilleur support en raison de leur forte capacité épuratrice et son coût faible. Par ailleurs, son utilisation dans le traitement des tanneries va permettre une bonne gestion de ces déchets et par la suite minimiser leurs effets nocifs sur l'environnement et la santé humaine.

Chapitre IV :

Traitements combinés des effluents de tannerie

I- Introduction

Malgré que le traitement de l'effluent de tannerie a donné des résultats satisfaisants en utilisant une faible charge organique volumique, le débit journalier reste faible pour une application à grande échelle visée. De plus, le traitement avec une forte charge volumique n'a pas pu complètement satisfaire les normes Marocaines de rejet. Par ailleurs, l'étude du traitement de l'effluent de tannerie par précipitation chimique n'a pas pu aussi répondre aux normes de rejet (Omor et *al.*, 2017). En plus, le traitement de l'effluent composite de tannerie par adsorption sur les cendres volantes a montré la forte capacité épuratrice de ces dernières, et par conséquent, l'augmentation de leur durée de vie rendra cet adsorbant plus attractif et prometteur. Prenant ces raisons en considération, le traitement de cet effluent composite de tannerie par un couplage de deux procédés est fortement recommandé.

L'objectif du quatrième chapitre (Partie II) était l'étude de deux traitements couplés à savoir la précipitation chimique avec le SBR et le SBR avec la filtration sur les cendres volantes, afin d'optimiser la performance des résultats obtenus par ces procédés appliqués séparément. Au niveau de cette partie, nous allons décrire les principaux résultats obtenus par ces deux traitements couplés. Finalement, les résultats obtenus au niveau des chapitres II, III et IV, vont nous permettre d'avoir une idée sur le plan de la station d'épuration des effluents de tanneries à grande échelle au sein de la ville de Fès.

II- Traitement des effluents de tannerie par le couplage de la précipitation et du réacteur séquentiel discontinu

II-1 Abattement des paramètres physico-chimiques

Les résultats du traitement de l'effluent composite de tannerie, par le couplage du traitement chimique (Précipitation par le chlorure ferrique) avec le traitement biologique (SBR) en utilisant une forte charge, sont démontrés dans le **tableau 36**. Alors, nous constatons que la concentration de la DCO est diminuée jusqu'une valeur moyenne de 39,68 ± 1,05 mg d'O_2/L après 30 jours du traitement. De plus, son taux d'abattement a atteint 99,72% (**Figure 65)**. En effet, ce taux d'abattement est supérieur à celui trouvé par le traitement chimique seul (Omor et *al.*, 2017), ou même avec le traitement biologique en utilisant la même charge organique volumique (Elkarrach et *al.*, 2018).

Concernant la DBO_5, sa concentration a diminué aussi puis stabilisée à 20 ± 0,03 mg d'O_2/L avec un taux d'abattement de 98,84% (**Figure 65**). Par ailleurs, ce rendement est supérieur à

celui obtenu par le SBR seul en appliquant la même charge volumique (Elkarrach et *al.*, 2018).

Tableau 36: Résultats moyens des paramètres physico-chimiques après le couplage de la précipitation et le SBR pour le traitement de l'effluent composite de tannerie durant 30 jours

Paramètres	Effluent composite de tannerie	Après le couplage de la précipitation et le SBR			Normes Marocaines de rejet (Bulletin officiel)	
		Après la précipitation	Après la neutralisation	Sortie SBR	2013	2018
pH	9 ± 0,2	3± 0,2	7 ± 0,45	7,89 ± 0,13	6,5-8,5	5,5-9,5
CE (mS/cm)	22 ± 2	12,76 ± 1,07	12,16 ± 1,021	0,67 ± 0,05	2,7	2,7
MES (mg/L)	4500 ± 100	710± 4,2	712 ± 3,72	29,7 ± 0,25	30	100
DCO (mg d'O_2 /L)	14200 ± 250	4983 ± 24	5103,4 ± 31	39,68 ± 1,05	120	500
DBO_5 (mg d'O_2 /L)	1480 ± 90	623,2 ± 2,5	612,12 ± 0,04	20 ± 0,03	40	100
NTK (mg/L)	470 ± 1,63	294,55± 1,4	295 ± 1,03	0 ± 0,02	40	40
NH_4^+ (mg/L)	70,6 ± 2,5	54± 0,8	53,7 ± 0,21	0 ± 0,01	40	-
NO_3^- (mg/L)	45,3 ± 1,5	39,1± 0,72	38,2 ± 0,5	0 ± 0,005	40	-
PO_4^{3-} (mg/L)	10,8 ± 1	8,4 ± 0,3	6,3 ± 0,51	0 ± 0,01	-	-
SO_4^{2-} (mg/L)	2660 ± 20	860± 12,2	858 ± 11,12	96 ± 1,6	500	600
S^{2-} (mg/L)	420,6 ± 12,4	23,45± 0,3	23,32 ± 0,1	0,01 ± 0,001	0,5	1

Les matières en suspension ont également baissé, dont cette dernière a atteint presque 30 mg/L avec un taux d'abattement de 99,34% (**Figure 65**). D'ailleurs, le couplage de ces deux procédés a augmenté le taux d'élimination des matières en suspension par rapport à l'application de ces deux procédés séparément par ces chercheurs (Omor et *al.*, 2017, Elkarrach et *al.*, 2018).

La conductivité électrique a aussi diminué à une valeur moyenne de 0,67 ± 0,05 mS/cm. En outre, le taux d'élimination est de l'ordre de 96,95%. Ce taux d'abattement est aussi supérieur à celui obtenu par le procédé SBR en utilisant aussi la forte charge volumique (Elkarrach et *al.*, 2018).

Ces taux d'abattement de la DCO, de la DBO_5, des MES et de la CE (**Figure 65**), pourraient être dus : premièrement, à la précipitation des substances polluantes ; organiques et inorganiques; sous forme des agglomérats ou des flocs formés par l'ajout du chlorure ferrique. Puis, à la biodégradation de ces dernières dans le SBR à travers les micro-organismes présents

dans la boue en les utilisant comme une source de nutrition. Ainsi, elles peuvent se décanter durant la phase de décantation grâce aux bioflocs formés par l'intermédiaire des micro-organismes de la boue.

Quant au pH, nous remarquons une large diminution après la précipitation par le chlorure ferrique. En effet, cette diminution pourrait être expliquée par l'utilisation de l'acide sulfurique (Utilisé pour l'ajustement du pH optimum) et le chlorure ferrique. Bien évidemment, le pH est ajusté à une valeur comprise entre 6,5 et 8 pour une croissance bactérienne optimale (Acharya et *al.*, 2008). En revanche, une augmentation du pH est observée dans l'effluent traité après le traitement biologique, chose qui a été remarquée précédemment, et qui a été expliquée par la libération des groupements OH^- lors de la réaction de dénitrification en aérobie (Elkarrach et *al.*, 2018).

Par ailleurs, les formes azotées (NTK, NH_4^+ et NO_3^-) sont complètement éliminées. Pour l'ammonium et les nitrates, leur élimination peut être liée aux réactions de nitrification et de dénitrification à travers lesquelles ces ions sont convertis au N_2. Ces réactions peuvent être effectuées chimiquement ou par l'intermédiaire des bactéries. Tandis que l'élimination de l'azote organique peut être due à sa décantation avec les flocs durant la précipitation chimique, et/ou bien l'assimilation par les micro-organismes de la boue au niveau du SBR. La quantité des PO_4^{3-} est aussi éliminée entièrement lors de ce traitement couplé. Ceci pourrait être dû à l'adsorption de ces ions par les flocs formés, et par conséquent, à leur décantation. Ensuite, la quantité non adsorbée de ces ions pourrait être assimilée par des bactéries déphosphatantes présentes dans la boue au niveau du SBR. D'après la **figure 65**, nous constatons que la majeure partie des formes azotées et des ortho-phosphates est éliminée au niveau du SBR, ce qui nous permet de conclure que le traitement biologique serait le meilleur pour une bonne élimination de ces éléments.

La concentration des ions de sulfure a également baissé du 420,6 ± 12,4 mg/L dans l'effluent composite brut à 0,01 ± 0,001 mg/L dans l'effluent traité. De ce fait, le rendement épuratoire est de l'ordre de 99,99 % (**Figure 65**). Ce taux d'abattement est très élevé par rapport à celui trouvé par ces deux procédés appliqués séparément, où les taux d'abattement ont été 90% et 98,8% respectivement pour la précipitation chimique et le SBR (Omor et *al.*, 2017 ; Elkarrach et *al.*, 2018). Par ailleurs, la grande partie des ions sulfure est éliminée durant le traitement chimique, ceci pourrait être expliqué par la réaction entre le chlorure ferrique et ces ions sulfure. Selon le diagramme de Pourbaix (**Annexe 4**), les sulfures sont présents sous forme HS^- au pH 8. Ces ions HS^- vont réagir avec les ions ferriques Fe^{3+} pour produire le

soufre élémentaire (S°) et les ions ferreux Fe^{2+}. Ces derniers vont aussi réagir avec HS^- où le précipité FeS sera produit et réagira avec le soufre élémentaire (S°) (Formé premièrement) pour produire le FeS_2 (Pyrite). A l'air ambiant et en milieu aqueux, cette pyrite formée se dissocie en ions ferreux (Fe^{2+}) et en ions sulfate (SO_4^{2-}). Ensuite, ces ions sulfate vont former le gypse en présence des ions Ca^{2+}. La dissolution de la pyrite va induire à la libération des protons H^+, et par conséquent, à l'acidification du milieu. Ceci pourrait expliquer le pH acide de l'effluent issu de la précipitation. Ainsi, il pourrait aussi justifier la diminution des ions sulfate durant le traitement chimique. Ces explications sont basées sur les résultats de plusieurs études obtenus par d'autres chercheurs (Nielsen et *al.*, 2005; Omor et *al.*, 2017). En effet, ces réactions dépendent fortement de la concentration des ions ferrique et du pH (Veeken et *al.*, 2003 ; Jin et *al.*, 2007). Toutefois, l'effluent traité issu de la précipitation n'a pas répondu aux normes Marocaines de rejet, malgré que le taux d'abattement a dépassé 90%. D'ailleurs, la quantité restante a été éliminée par le SBR, d'où le taux d'abattement a été augmenté et l'effluent traité final a répondu fortement à ces normes. L'abattement des ions sulfure et sulfate dans le SBR, pourrait être lié à l'oxydation de ces derniers par des micro-organismes chimiotrophes existants dans la boue activée (Eckford et *al.*, 2002).

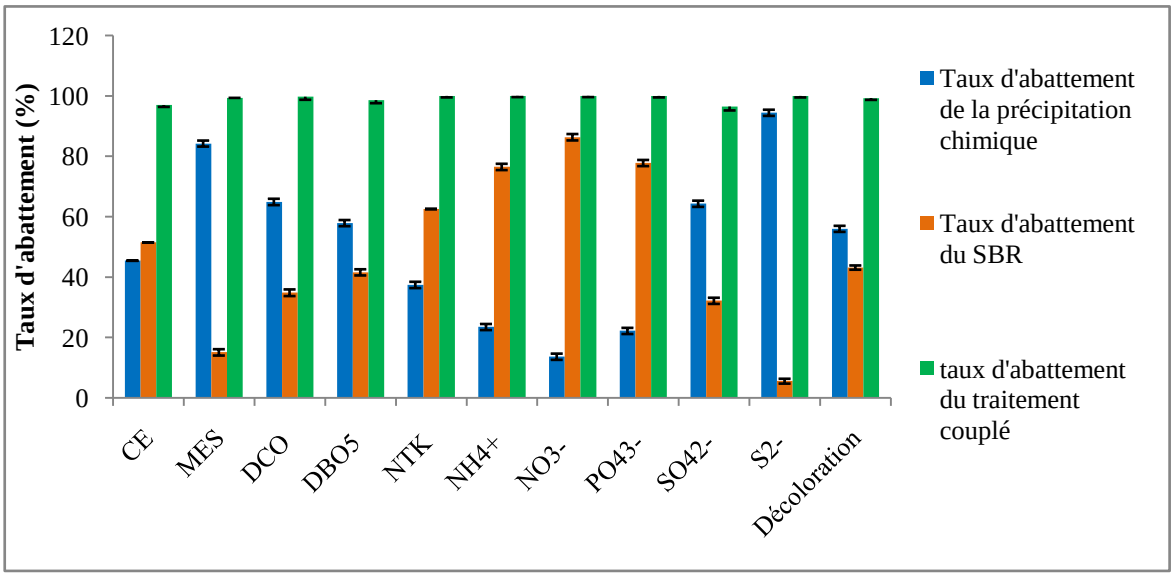


Figure 65 : Taux d'abattement moyens des paramètres physico-chimiques durant le traitement de l'effluent composite de tannerie par le couplage de la précipitation et le SBR

La **figure 66** monte la décoloration de l'effluent composite de tannerie par ce traitement couplé. Cependant, le taux d'abattement a atteint 99,18 %, tandis que le traitement biologique en utilisant une forte charge volumique n'a pas dépassé 88,5%.



Figure 66 : Taux de décoloration de l'effluent composite de tannerie après le traitement couplé de la précipitation et le SBR

D'après les **figures 65** et **66,** nous constatons que la combinaison de la précipitation avec le SBR a un effet très significatif sur l'épuration de cet effluent composite de tannerie par rapport à ces deux procédés appliqués séparément. De plus, la majeure partie de la pollution a été éliminée durant la précipitation, ce qui permet au SBR d'éliminer la partie restante malgré l'utilisation d'une forte charge volumique. En conséquence, l'effluent traité final a répondu parfaitement aux normes Marocaines de rejet.

II-2 Abattement des paramètres métalliques

Le **tableau 37** représente les résultats des métaux lourds avant et après chaque procédé du traitement de l'effluent composite de tannerie. Pour tous les métaux lourds, nous remarquons une diminution de leur concentration, d'où le taux d'abattement a atteint 100% pour Al, Fe et Cd. D'après la **figure 67**, plus de 98% d'abattement de ces métaux cités ont été effectués lors de la précipitation. Ceci pourrait être lié au pouvoir coagulant d'Al et de Fe, donc ils vont contribuer à la coagulation de l'effluent durant le processus de précipitation. Quant au chrome, le Cr(T) a été baissé de 920 ± 20,04 mg/L à 120,76 mg/L lors de la précipitation par le chlorure ferrique, et il a atteint 0,1 ± 0,05 mg/L après le traitement par le SBR. De même, le Cr(VI) a été diminué de 547 ± 3,4 mg/L à 87± 0,42 mg/L par la technique de précipitation, puis à 0,06 ± 0,005 mg/L après traitement par le SBR. Cependant, le taux d'abattement a

atteint 99,98% pour le chrome total et hexavalent. Après ce traitement couplé, l'effluent traité a répondu largement aux normes Marocaines de rejet, chose qui n'a pas été atteinte avec le SBR seul en utilisant une forte charge organique volumique (Elkarrach et *al.*, 2018). Etant donné que le Cr(VI) se convertit en Cr(III) en faible pH (< 4) (Diagramme de Pourbaix de chrome- **Annexe 4**), nous concluons que l'élimination du Cr(VI) pourrait être due à ceci. Le Cr(T) se précipite au pH 6-10 (Kotás et *al.*, 2000), et par conséquent, son abattement pourrait être lié à sa précipitation, car le pH de l'effluent de tannerie varie aux alentours du pH 8,5. Par ailleurs, l'élimination du Cr(VI) et du Cr(T) pourrait être due par l'adsorption de ces ions par les flocs formés durant l'étape de précipitation. En effet, la grande quantité des métaux lourds a été éliminée durant la précipitation chimique (**Figure 67**). En revanche, l'effluent traité a pu satisfaire les normes Marocaines de rejet en termes du chrome total et hexavalent qu'après le traitement par le SBR.

Tableau 37 : Résultats moyens des métaux lourds par le couplage de la précipitation chimique et le SBR pendant un mois de traitement

Paramètres	Effluent composite de tannerie	Après le couplage de la précipitation et le SBR			Normes Marocaines de rejet (Bulletin officiel)	
		Après la précipitation	Après la neutralisation	Sortie SBR	2013	2018
Al (mg/L)	5,44 ± 0,6	0,1± 0,02	0,1 ± 0,01	< 0,001	5	10
Cr(T) (mg/L)	920 ± 20,04	120,76 ± 1,07	121,16 ± 1,021	0,1 ± 0,05	0,5	2
Cr(VI) (mg/L)	547 ±3,4	87± 0,42	82 ± 072	0,06 ± 0,005	0,1	0,2
Fe (mg/L)	3,9 ± 0,4	0,3 ± 0,024	0,34 ± 0,021	< 0,001	5	5
Cd (mg/L)	0,1 ± 0,07	< 0,001	0 ± 0,0014	< 0,001	0,2	0,25

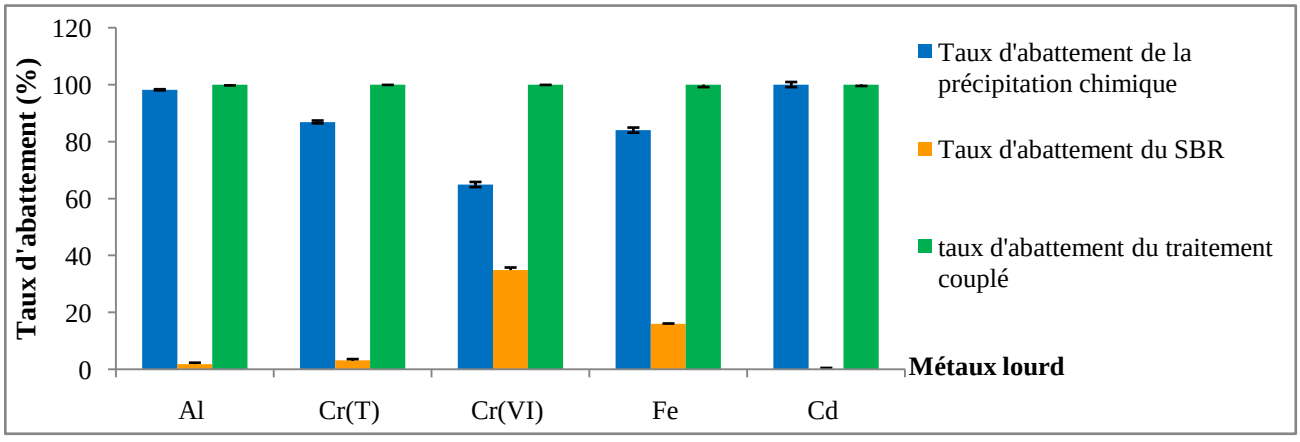


Figure 67: Taux d'abattement moyens des métaux lourds par la combinaison de la précipitation chimique et le SBR pendant un mois de traitement

Au niveau du SBR, l'abattement du chrome peut être expliqué par la précipitation puisque le pH dans le réacteur est de l'ordre de 7 ± 0,45, qui est le pH optimum pour la précipitation du chrome total et trivalent. Aussi, il peut être réduit par la bioaccumulation à travers les micro-organismes de la boue (Elkarrach et *al.*, 2020b), car nous avons pu montrer la capacité de résistance au chrome VI de certaines souches isolées à partir de l'effluent de tannerie.

III-Couplage du réacteur séquentiel discontinu et la filtration pour le traitement des effluents de tannerie

III-1 Abattement des paramètres physico-chimiques et métalliques

Les résultats du traitement de l'effluent composite de tannerie par le couplage du SBR et de la filtration sur les cendres volantes sont présentés dans le **tableau 38** ci-dessous. Ce tableau représente les résultats moyens du premier mois de traitement. Alors, nous constatons que les valeurs obtenues par le SBR sont loin des normes Marocaines de rejet en termes des paramètres indicateurs de la pollution, à savoir la CE, les MES, la DCO, la DBO_5 et les ions sulfure. Ceci confirme nos résultats obtenus précédemment (ELkarrach et *al.*, 2018). En revanche, Ces valeurs ont répondu largement aux normes après le couplage de ce procédé biologique avec la filtration sur les cendres volantes. Bien que la majeure partie de la pollution a été éliminée durant le premier procédé (SBR), la filtration a eu aussi un effet très significatif sur le taux d'épuration de cet effluent étudié.

D'après le **tableau 38**, nous remarquons qu'il y a aussi une augmentation du pH après la filtration, cela confirme le résultat obtenu par le traitement de filtration au niveau du chapitre III ci-dessus. Cette augmentation a été expliquée par le relargage des minéraux dans le filtrat. Ceci pourrait aussi justifier le taux d'abattement de la CE qui n'a pas été stabilisé à 100% comme les autres paramètres. De même, il faut signaler que cette augmentation du pH a été aussi avérée entre le début et la fin du cycle de traitement dans le SBR, ce qui est expliqué par la libération du groupement OH^- lors de la dénitrification en aérobie (ELkarrach et *al.*, 2018 ; Elkarrach et *al.*, 2020a).

Les métaux lourds ont été aussi éliminés complètement durant ce traitement combiné (**Tableau 39**). Les taux d'abattement ont atteint 100% pour tous les métaux étudiés, y compris le chrome total et hexavalent. En effet, l'effluent traité a répondu parfaitement aux normes de rejet, chose qui n'était pas possible en utilisant le SBR seul. Ces taux d'abattement sont supérieurs à ceux obtenus par ces procédés appliqués séparément.

Tableau 38 : Résultats des paramètres physico-chimiques après le traitement de l'effluent composite de tannerie par le couplage du SBR et la filtration durant le premier mois

Paramètres	Effluent composite de tannerie	Après le couplage du SBR et la filtration				Normes Marocaines de rejet (Bulletin officiel)	
		Après le SBR	Après la filtration	Q maximale par jour (mg/g)	Taux d'abattement (%)	2013	2018
pH	9 ± 0,2	7,99 ± 0,07	8.2 ± 0,15	--	--	6,5-8,5	5,5-9,5
CE (mS/cm)	22 ± 2	9,5 ± 0,32	0,1 ± 0,021	0,007	99,54 ± 0,15	2,7	2,7
MES (mg/L)	4500 ± 100	830 ± 10,15	0± 0,072	0,63	100	30	100
DCO (mg d'O_2 /L)	14200 ± 250	921 ± 22,3	0 ± 0,031	0,7	100	120	500
DBO_5 (mg d'O_2 /L)	1480 ± 90	91 ± 1,5	0 ± 0,04	0,07	100	40	100
NTK (mg/L)	470 ± 1.63	30 ± 0,24	0 ± 0,03	0,023	100	40	40
NH_4^+ (mg/L)	70,6 ± 2,5	4,97 ± 0,2	0 ± 0,021	0,0038		40	-
NO_3^- (mg/L)	45,3 ± 1,5	2,56 ± 0,05	0 ± 0,05	0,002	100	40	-
PO_4^{3-} (mg/L)	10,8 ± 1	0,9 ±0,07	0 ± 0,051	0,0007		-	-
SO_4^{2-} (mg/L)	2660 ± 20	696,7 ± 1,2	0 ± 0,012	0,53	100	500	600
S^{2-} (mg/L)	420,6 ± 12.4	5,15 ± 0,24	0 ± 0,001	0,004	100	0,5	1
Décoloration	--	--	--	--	100	--	--

Tableau 39 : Résultats des métaux lourds après le traitement de l'effluent composite de tannerie par le couplage du SBR et la filtration durant le premier mois

Métaux lourds	Effluent composite de tannerie	Après le couplage du SBR et la filtration				Normes Marocaines de rejet (Bulletin officiel)	
		Après le SBR	Après la filtration	Q Maximale / jour (mg/g)	Taux d'abattement (%)	2013	2018
Al (mg/L)	5,44 ± 0,6	< 0,001	< 0,001	$7\ 10^{-6}$	100	5	10
Cr(T) (mg/L)	920 ± 20,04	$3,52 \pm 10^{-3}$	< 0,001	0,0023	100	0,5	2
Cr(VI) (mg/L)	547 ±3,4	$2,51 \pm 10^{-3}$	0	0,002	100	0,1	0,2
Fe (mg/L)	3,9 ± 0,4	< 0,001	< ,001	$7\ 10^{-6}$	100	5	5
Cd (mg/L)	0,1 ± 0,07	< 0,001	< 0,001	$7\ 10^{-6}$	100	0,2	0,25

La décoloration de l'effluent de tannerie a atteint également 100% durant ce traitement combiné (**Figure 68**). Ce taux d'abattement est supérieur à celui obtenu par le SBR seul en utilisant la forte charge organique volumique.



Figure 68: Taux d'abattement de la couleur de l'effluent composite de tannerie après son traitement par le couplage du SBR et la filtration

Cette forte performance de ce traitement couplé pourrait due à plusieurs raisons, à savoir : **a)** la forte performance et la bonne adaptation des boues activées utilisées par notre effluent ; **b)** les bonnes conditions du milieu (pH, O_2 dissous, IB) qui ont contribué à la bonne décantation au niveau du réacteur, et par la suite à la bonne séparation liquide/solide ; **c)** la surface spécifique très élevée, la faible taille des granules et la structure poreuse et riche en silice et en aluminium des cendres volantes ; **d)** l'hétérogénéité de la surface et la possibilité d'adsorption coopérative lors du processus d'adsorption ; **e)** l'adsorption physique et chimique peut être appliquée d'une façon spontanée. Plusieurs mécanismes peuvent être mis en évidence durant ce couplage entre ces procédés performants, et notamment la biodégradation, la décantation, la biosorption, la bio-augmentation et l'adsorption physique et chimique. Ceci justifie ces taux d'abattement élevés.

Par ailleurs, ces taux d'abattement obtenus par la combinaison du SBR et de la filtration sont supérieurs à ceux obtenus par chaque procédé seul. En fait, le traitement de l'effluent de tannerie par la technique de filtration a donné des meilleurs résultats, ainsi que le filtrat a répondu aux normes Marocaines de rejet. Néanmoins, le couplage du SBR avec la filtration va permettre aux cendres volantes d'augmenter leur durée de vie. Cette durée de vie pourrait

être doublée (19 mois*2) en raison de la faible quantité adsorbée par jour (**Tableaux 38** et **39**).

III-2 Analyse statistique

La comparaison entre ces deux traitements combinés, a révélé que le couplage du SBR et la filtration a un effet très significatif selon le test ANOVA à un facteur ($P < 0,05$). Toutefois, les taux d'abattement obtenus par le couplage de la précipitation et le SBR sont supérieurs à ceux trouvés par Di Iaconi et *al.* (2002), qui ont combiné l'oxydation par l'ozone avec le bioréacteur à membrane. En outre, ils sont semblables à ceux trouvés par Ayoub et *al.* (2011) qui ont couplé le procédé de coagulation avec l'adsorption sur le charbon actif, ainsi à ceux obtenus par Chen et *al.* (2018), qui ont étudié le traitement des effluents de tanneries par le couplage de 3 procédés : 2 bioréacteurs anaérobies, suivis par une oxydation par l'ozone, suivi par une biofiltration.

IV-Plan prévisionnel d'une station d'épuration des effluents de tannerie

Prenant en considération les traitements biologiques, physiques et combinés étudiés et en se basant sur d'autres études , une station d'épuration des effluents de tanneries de la ville de Fès doit être divisée en 4 compartiments, à savoir : le premier pour le traitement des effluents sulfurés (R1), le deuxième pour le traitement des effluents chromés (R4), le troisième pour le traitement de l'effluent composite (R2+ R3+ les effluents issus des compartiments 1 et 2) (**Figure 69**) et le quatrième pour le traitement des boues générées.

IV-1Procédé du traitement des effluents sulfurés

Le procédé va être basé sur la précipitation des sulfures par le chlorure ferrique (**Figure 69 (a)**), dont S2 va être un réservoir du chlorure ferrique, R_A est le réacteur de la réaction où les flocs vont être formés. Après la précipitation, l'effluent traité (la phase liquide) va être acheminé vers le compartiment 3 et le précipité (la boue) va être stocké dans le bassin S3. Ensuite, le gypse peut être extrait à partir du S3, d'où il peut être recyclé. La boue 1 éliminée est riche en matières organiques (Poils, protéines, graisses...etc). Tandis que la boue 2 sera riche en minéraux. Ces deux boues vont être acheminées au compartiment 4.

IV-2 Procédé du traitement des effluents chromés

Le traitement de l'effluent chromé sera basé aussi sur la précipitation du chrome (**Figure 69 (b)**). En effet, les tanneries utilisent les sels du chrome trivalent. Ce dernier exige un pH acide (< 4) pour être sous forme Cr^{3+} (Diagramme de Pourbaix de chrome –**Annexe 4**), il se

précipite parfaitement au pH 6-7. L'effluent chromé est généralement acide, et par conséquent, il faut ajuster le pH à une valeur comprise entre 6-7 en ajoutant la chaux, où S5 représente un réservoir de la chaux. La réaction entre le Cr et la chaux va être réalisée au niveau du réacteur R2. Après la précipitation du chrome, le précipité chargé en chrome va être transféré au bassin S7 pour la régénération du chrome, tandis que l'effluent déchromé va être aussi acheminé au compartiment 3 pour le suivi du traitement. Au niveau du bac S7, l'acide sulfurique (Réservoir S6) va être ajouté pour acidifier le milieu et la redissolution du chrome, puis la solution aqueuse du chrome régénéré va être stockée au niveau du bac S8 et par la suite elle peut être réutilisée par les tanneries.

IV- 3 Procédé de traitement de l'effluent composite

Les effluents issus du compartiment 1 et 2 vont être acheminés au bassin S9 où ils vont être mélangés avec les rejets R2 et R3 (**Figure 69 (c)**), puis leur pH sera ajusté au pH tolérable par les micro-organismes (6-8) par l'ajout d'un acide (HCl) ou d'une base (NaOH) à partir du réservoir S10. Ensuite, cet effluent ajusté sera traité premièrement par la SBR (En utilisant une forte charge organique volumique) et afin d'augmenter la performance de ce procédé, le réacteur va être inoculé par les souches isolées qui ont une forte capacité épuratrice et qui résistent à la toxicité du chrome (Réservoir S11). Finalement, l'effluent issu du SBR va subir une filtration sur les cendres volantes pour avoir une eau parfaitement purifiée et qui peut être réutilisée dans différents secteurs à savoir l'irrigation, le lavage … etc.

IV-4 Traitement des boues générées

Les boues générées à partir de ces trois procédés (Boue 1, Boue 2, Boue 3 et Boue 4), vont être rassemblées dans un réacteur pour une digestion anaérobique. En fait, les sulfures et le chrome, qui peuvent inhiber cette digestion, ont été éliminés durant les procédés a et b. Cette digestion va permettre la production du biogaz qui sera converti en énergie renouvelable (Electricité). Ensuite, la partie inorganique de la boue restante non biodégradée pourrait être recyclée par compostage ou pour la fabrication des ciments puisque la grande quantité de boue sera issue des cendres volantes.

En conséquence, cette STEP proposée aurait plusieurs qualités telles que : la réutilisation du chrome, l'extraction et le recyclage du gypse, la production du biogaz et des énergies renouvelables et par la suite la consommation autonome de la STEP, le recyclage des boues et la réutilisation des eaux épurées qui peuvent économiser l'utilisation des eaux de surface et douces.

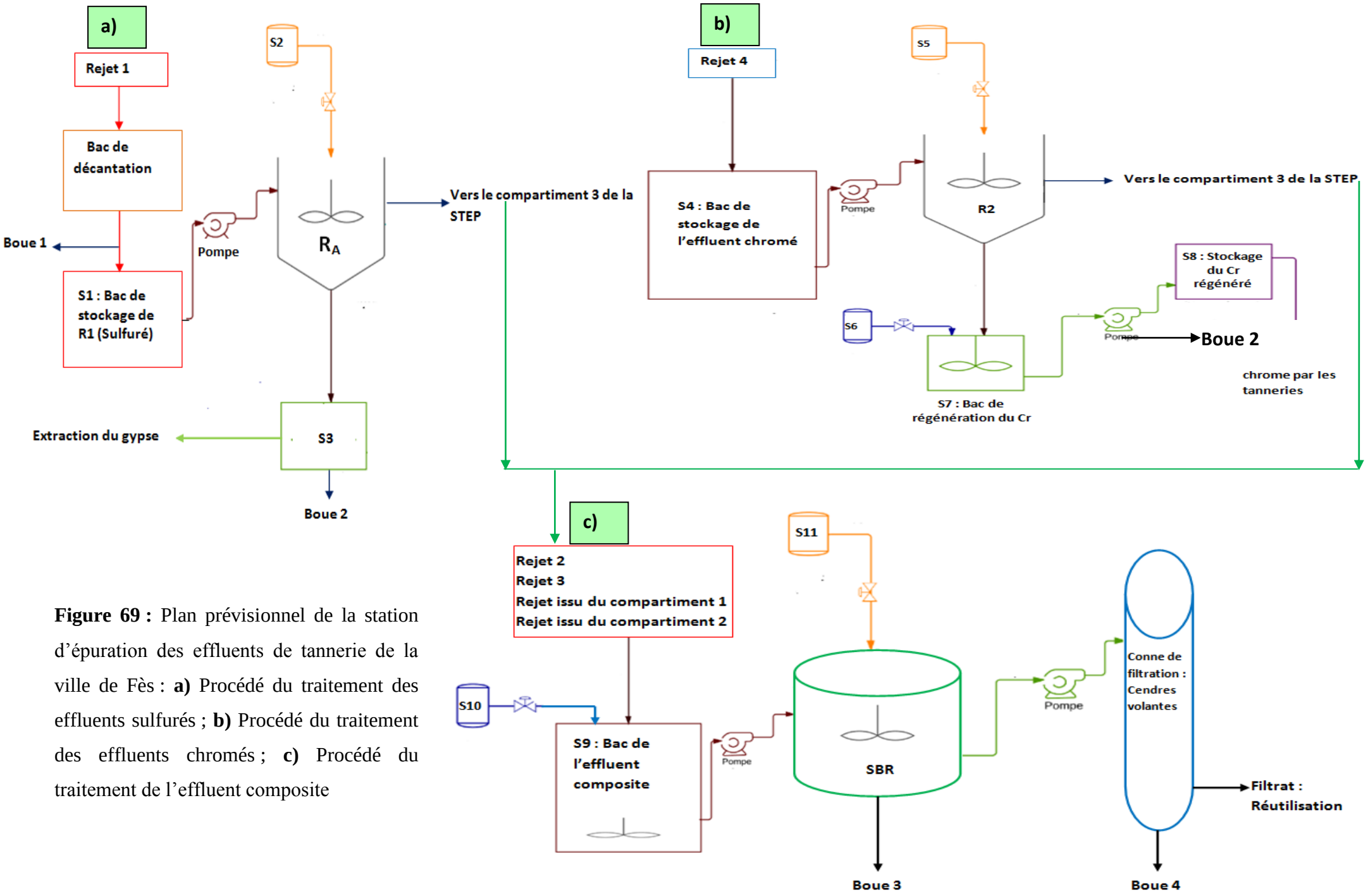


Figure 69 : Plan prévisionnel de la station d'épuration des effluents de tannerie de la ville de Fès : **a)** Procédé du traitement des effluents sulfurés ; **b)** Procédé du traitement des effluents chromés ; **c)** Procédé du traitement de l'effluent composite

V- Conclusion

Au niveau de ce chapitre, deux traitements combinés ont été étudiés à savoir la précipitation par le chlorure ferrique avec le SBR et le SBR avec la filtration. Le procédé biologique le SBR a été appliqué en raison qu'il n'a pas pu satisfaire les normes Marocaines de rejet en utilisant une forte charge organique volumique. Ces deux traitements couplés ont donné des taux d'abattement élevés, qui sont pour le couplage de la précipitation et le SBR de : 99,72%, 98,6%, 99,34%, 99,99%, 99,18%, 99,98% et 99,98% pour la DCO, la DBO_5, les MES, les ions sulfure, la décoloration, le chrome total et le chrome hexavalent respectivement. Tandis que la combinaison du SBR avec la filtration a donné un taux d'abattement de 100% pour ces éléments mentionnés ci-dessus. L'application du SBR en premier a permis l'élimination de toute la pollution restante par filtration. De plus, le couplage du SBR avec la filtration pourrait augmenter la durée de vie des cendres volantes.

Par ailleurs, ces traitements étudiés ainsi ceux qui ont été effectués par d'autres chercheurs, nous permettent d'envisager un plan pour une station d'épuration des effluents de tanneries à grande échelle au sein de la ville de Fès.

Chapitre V :

Dénitrification en aérobie

I- Introduction

Le rejet des effluents riches en formes azotées; les nitrates en particulier; a des impacts nocifs sur les milieux aquatiques. La présence des nitrates en excès induit au phénomène de l'eutrophisation, dans lequel la qualité des eaux et la vie des organismes sont menacées (Ménesguen et *al.*, 2018). Alors, l'élimination des nitrates à partir des effluents est indispensable.

L'élimination de l'azote se fait généralement par les réactions de nitrification et de dénitrification. Durant la réaction de nitrification, l'ammonium est converti en nitrates, alors que les nitrates vont être réduits au gaz nitrogène (N_2) lors de la réaction de dénitrification (Chui et *al.*, 2007). En effet, la nitrification exige des conditions aérobiques, tandis que la dénitrification nécessite des conditions anoxiques. De ce fait, la séparation entre la nitrification et la dénitrification recommande un grand espace, et l'augmentation des coûts de la station d'épuration par la suite (Khin et Annachhatre, 2004). Cependant, la réalisation de ces deux réactions dans les mêmes conditions peut avoir plusieurs avantages à savoir la réduction de l'énergie consommée et la diminution des coûts de la station d'épuration (Third et *al.*, 2005).

En 1984, la dénitrification en aérobie a été montrée par Robertson et Kuenen, dont *Thiosphaera pantotropha* a été la première bactérie dénitrifiante en aérobie isolée (Robertson et Kuenen, 1984). Ensuite, quelques souches dénitrifiantes en aérobie ont été progressivement isolées, notamment *Microvirgula aerodenitrificans* (Patureau et *al.*, 2001), *Stenotrophomonas maltophilia* et *Klebsiella oxytoca* (Merzouki, 2001), *Pseudomonas stutzeri* (Su et *al.*, 2001), *Alcaligenes faecalis* No. 4 (Joo et *al.*, 2006), *Alcaligenes faecalis* (Joo et *al.*, 2007), *P. putida* (Kim et *al.*, 2008), *Acinetobacter calcoaceticus* (Zhao et *al.*, 2010), *Bacillussp. Strains* (Yang et *al.*, 2011), *Pseudomonas sp.* (Wan et *al.*, 2011), et *Pseudomonas mendocina* (Zhang et *al.*2019). Par conséquent, la dénitrification en aérobie est devenue très attractive et ces souches dénitrifiantes isolées ont été exploitées pour l'élimination de nitrates à grande échelle (Joo et *al.*2007). Selon la littérature, les mécanismes impliqués durant cette dénitrification aérobique sont biochimiques (Gupta, 1997), enzymatiques (Robeston et *al.* 1988), ou bien la co-respiration.

Aussi, nous avons réalisé des études de recherche sur le traitement des effluents de tannerie par le réacteur séquentiel discontinu, dont une dénitrification en aérobie a été confirmée. En raison des qualités de la dénitrification en aérobie, l'isolement des nouvelles souches

dénitrifiantes en aérobie serait un gain scientifique, surtout que ce phénomène de dénitrification en aérobie est une approche prometteuse et très attractive.

L'objectif de ce chapitre est de montrer les résultats de l'isolement des nouvelles souches dénitrifiantes en aérobie, de leur identification, et finalement, les résultats du test de leur capacité de dénitrification en aérobie.

II- Caractérisation morphologique, microscopique et phénotypique des souches isolées

Trois souches ont été isolées et purifiées, leurs colonies ont été toutes petites avec un diamètre inférieur à 1 mm, d'une coloration blanche et opaque. En fait, les trois souches ont été nommées S1, S2 et S3. Ces trois souches ont été des bactéries Gram positives, dont S1 avait une forme bacille, S2 avait une forme cocci en chainette tandis que S3 avait une forme cocci.

III-Test de dénitrification

III-1 Evolution de la croissance microbienne

La **Figure 70 (a-c)** montre l'évolution de la croissance des souches isolées en fonction du temps et des concentrations bactériennes. En effet, toutes les souches isolées ont eu une croissance maximale durant les premiers 24 h. Par la suite, cette croissance a été diminuée durant les 24 h suivantes. Cette croissance pourrait être expliquée par l'assimilation des composés nutritifs du milieu par ces isolats, tandis que la diminution pourrait être expliquée par l'épuisement du milieu de culture. Par ailleurs, plusieurs études ont montré que l'acétate de sodium pourrait être une source de carbone favorable pour les bactéries dénitrifiantes en aérobie (Merzouki, 2001 ; Yang et *al.*, 2011).

En utilisant une faible concentration bactérienne 2% (**Figure 70 (a)),** la souche S1 a eu une forte croissance par rapport aux souches S2 et S3. Ceci pourrait être lié à la forte assimilation d'acétate de sodium par cette souche, alors que les autres souches (S2 et S3) l'assimilent moins. De plus, la croissance augmente légèrement avec l'augmentation de la concentration des souches d'une part. D'autre part, le consortium a eu aussi une forte croissance dans ce milieu, dont cette croissance a été favorisée en augmentant la concentration du consortium.

D'une part, le test ANOVA à un facteur a montré que la concentration microbienne n'avait pas un effet significatif sur la croissance microbienne du consortium ($P > 0,05$), mais elle avait un effet significatif sur la croissance des trois souches isolées ($P < 0,05$), particulièrement la concentration 6%. D'autre part, le genre de la souche ou le consortium ont eu un impact significatif. Ceci est confirmé par le t-test, qui a révélé que la S1 et le

consortium avaient statistiquement la même croissance, alors que S2 et S3 avaient aussi la même évolution de croissance ($P > 0,05$).

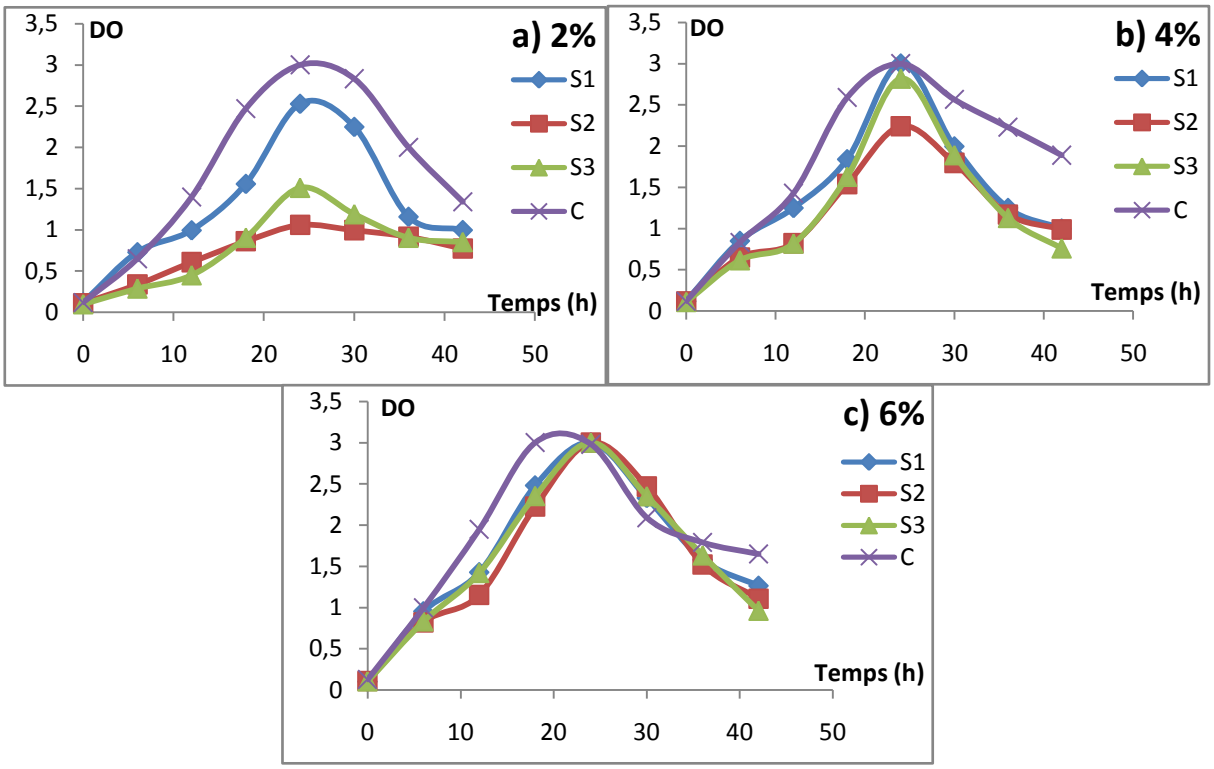


Figure 70 : Evolution de la croissance des trois souches S1, S2, S3 et du consortium (C) en fonction du temps et leurs concentrations étudiées 2% (**a**), 4% (**b**) et 6% (**c**).

III-2 Evolution de la teneur en nitrate

La teneur en nitrates a été diminuée en fonction du temps pour les trois isolats, ainsi que leur consortium. Cette diminution augmente légèrement lorsque la concentration bactérienne augmente aussi (**Figure 71**). Par ailleurs, la teneur en nitrates est restée constante durant les 48 h de l'incubation dans le témoin négatif (T). Ceci pourrait confirmer que la dénitrification n'était pas chimique, mais plutôt bactérienne. De plus, ceci est en accordance avec les résultats obtenus lors du traitement des effluents de tanneries par le SBR (Elkarrach et *al.*, 2018 ; Elkarrach et *al.*, 2020a), et il peut expliquer les taux d'abattement des nitrates obtenus dans ces études précédentes.

Malgré l'utilisation de la faible concentration bactérienne (2%), la concentration de nitrates a diminué rapidement en utilisant la souche S1 ou le consortium, d'où cette concentration s'est stabilisée après 24 h (**Figure 71**). Pour les souches S2 et S3, la concentration des nitrates a atteint sa valeur minimale après 30 h et elle est stabilisée par la suite (**Figure 71 (b)**). Par conséquent, la S1 a eu une forte capacité dénitrifiante en aérobie en la comparant avec S2 et

S3. Pour les trois souches isolées et leur consortium, l'augmentation de la concentration bactérienne accélère la réaction de la dénitrification et diminue le temps de la stabilisation de la concentration finale de nitrates (**Figure 71 (a, b, c et d)).**

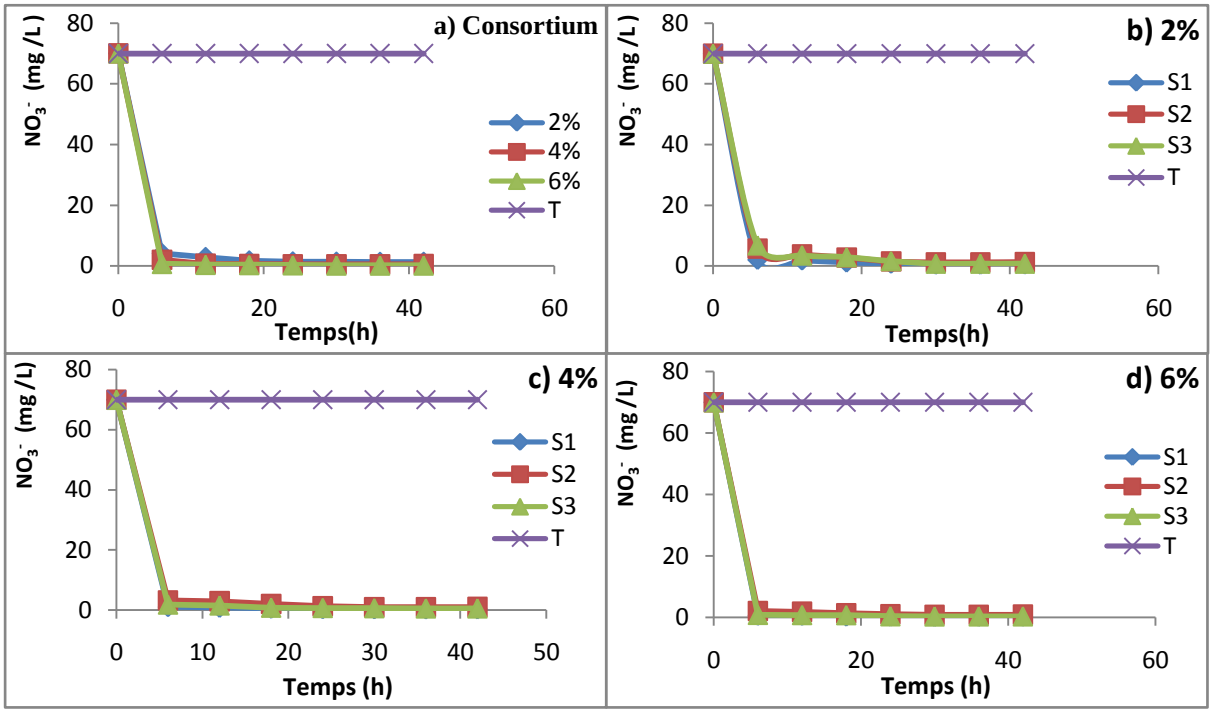


Figure 71 : Evolution de la concentration de nitrates en fonction du temps, du consortium (**a**) et de leur concentration de l'inoculum 2% (**b**), 4% (**c**) et 6% (**d**)

En effet, la réaction de la dénitrification a été simultanée à la croissance des souches et du consortium (**Figures 70** et **71**). De ce fait, la stabilisation de la teneur en nitrates après 30 h d'incubation pourrait être liée à la diminution de la croissance ou à la mort des souches due à l'épuisement du milieu de culture.

Les ions nitrate sont la seule source d'azote dans le milieu de culture, pour cette raison le bilan massique d'azote est basé sur les nitrates. Le **tableau 40** représente le bilan massique et les taux d'élimination de nitrate pour les trois souches isolées. En conséquence, le taux d'élimination des nitrates est supérieur à 97% pour toutes les souches et le consortium en utilisant les trois concentrations bactériennes. D'ailleurs, ces taux d'abattement augmentent légèrement avec l'augmentation de la concentration bactérienne utilisée. En fait, ces taux d'abattement sont supérieurs à ceux trouvés par d'autres chercheurs (Du et *al.*, 2003).

D'après le **tableau 40**, la majeure partie des nitrates a été éliminée durant les premières 24 h, puis le taux de cette élimination a été légèrement augmenté. La diminution de nitrate a été accompagnée par la diminution des nitrites également, dont des teneurs très faibles en nitrites

ont été détectées à la fin de l'incubation. Néanmoins, l'azote intercellulaire a été augmenté pendant la période de l'incubation, mais le taux d'incorporation n'a pas dépassé 40% lors de toutes les expériences. De ce fait, nous constatons qu'une partie de nitrate a été perdue, et probablement a été réduite en N_2. Ces résultats concordent avec ceux trouvés par Huang et *al.* (2015) et Zang et *al.* (2019)

Tableau 40: Bilan massique de nitrate pour les trois souches isolées et leur consortium en utilisant des différentes concentrations bactériennes durant les 48h d'incubation en aérobie.

	Concentration bactérienne (V/V)	Temps	NO_3^- (mg/L)	NO_2^- (mg/L)	N intercellulaire (%)	Taux d'abattement des NO_3^- (%)
		T0	70±1,34	10,43±1,2	--	--
S1	2%	24h	0,69±0,1	0,12±0,004	23±0,1	99,01
		48h	0,44±0,04	0,08±0,002	30± 0,12	99,37
	4%	24h	0,41±0,03	0,09±0,002	29,2±0,2	99,371
		48h	0,33±0,01	ND	39,43±0,14	99,52
	6%	24h	0,27±0,009	ND	34,5±0,4	99,61
		48h	0,2±0,08	ND	42,3±0,23	99,71
S2	2%	24h	1,45±0,7	0,48±0,003	18,45±0,14	97,92
		48h	1,19±0,2	0,1±0,001	22,3±0,2	98,3
	4%	24h	1,29±0,03	0,29±0,001	28,21± 0,19	98,1
		48h	1,06±0,2	0,02±0,001	30,1±0,3	98,48
	6%	24h	1,02±0,19	0,1±0,001	32,12±0,21	98,54
		48h	0,82±0,17	0,04±0,002	39,2±0,8	98,82
S3	2%	24h	1,55±0,53	0,4±0,006	20,1±0,2	97,78
		48h	0,73±0,13	0,08±0,001	26,3±0,15	98,9
	4%	24h	1,075±0,2	0,17±0,001	26,49±0,1	98,5
		48h	0,71±0,19	0,07±0,001	33,2±0,23	98,98
	6%	24h	1,06±0,03	0,04±0,001	27,7±0,1	98,48
		48h	0,72±0,007	ND	33,07±0,13	98,98
C	2%	24h	1,34±0,18	0,51±0,01	21,2±0,08	98,08
		48h	1,21±0,1	0,27±0,007	28,4±0,1	98,27
	4%	24h	0,47±0,09	0,28±0,004	25,4±0,15	99,32
		48h	0,4±0,067	0,1±0,001	30,25±0,08	99,43
	6%	24h	0,21±0,003	ND	28,9±0,3	99,7
		48h	0,13±0,001	ND	40,3±0,25	99,81

*T0: Temps zéro ou début de l'incubation
*ND: Valeur non détectée

Le test ANOVA à deux facteurs a montré que la concentration bactérienne et le genre de la souche/ consortium ont eu un effet significatif sur l'élimination de nitrates ($P < 0,05$ pour les deux facteurs). Toutefois, cet effet n'était pas combiné entre ces deux variables (P interaction > 0,05). Concernant la concentration bactérienne, le t-test a révélé que la concentration 6% diffère significativement des concentrations 2% et 4% ($P < 0,05$). Le même test statistique t-

test a confirmé que la S1 et le consortium ont eu le même impact et affectent significativement sur l'élimination des nitrates, tandis que S2 et S3 ont eu aussi le même effet.

III-3 Evolution de la DCO

Durant les premières 24h, une diminution de la DCO a été observée pour les trois souches et le consortium en utilisant les différentes concentrations bactériennes (2%, 4% et 6%). Après ces 24 h, une augmentation de la teneur en DCO a été observée (**Figure 72**). La diminution pourrait être justifiée par la biodégradation et l'assimilation des composés nutritifs du milieu de culture par ces souches isolées, tandis que l'augmentation pourrait être expliquée par la mort des souches à cause de l'épuisement de ce milieu, dont la mort des bactéries représente une matière organique de plus (DCO résiduelle). La concentration de la DCO est restée constante dans le témoin négatif (T) durant les 48 h de l'incubation. Ceci montre la forte capacité épuratrice des souches isolées et de leur consortium. Ces derniers pourraient être utilisés dans la bio-augmentation afin de traiter des eaux usées.

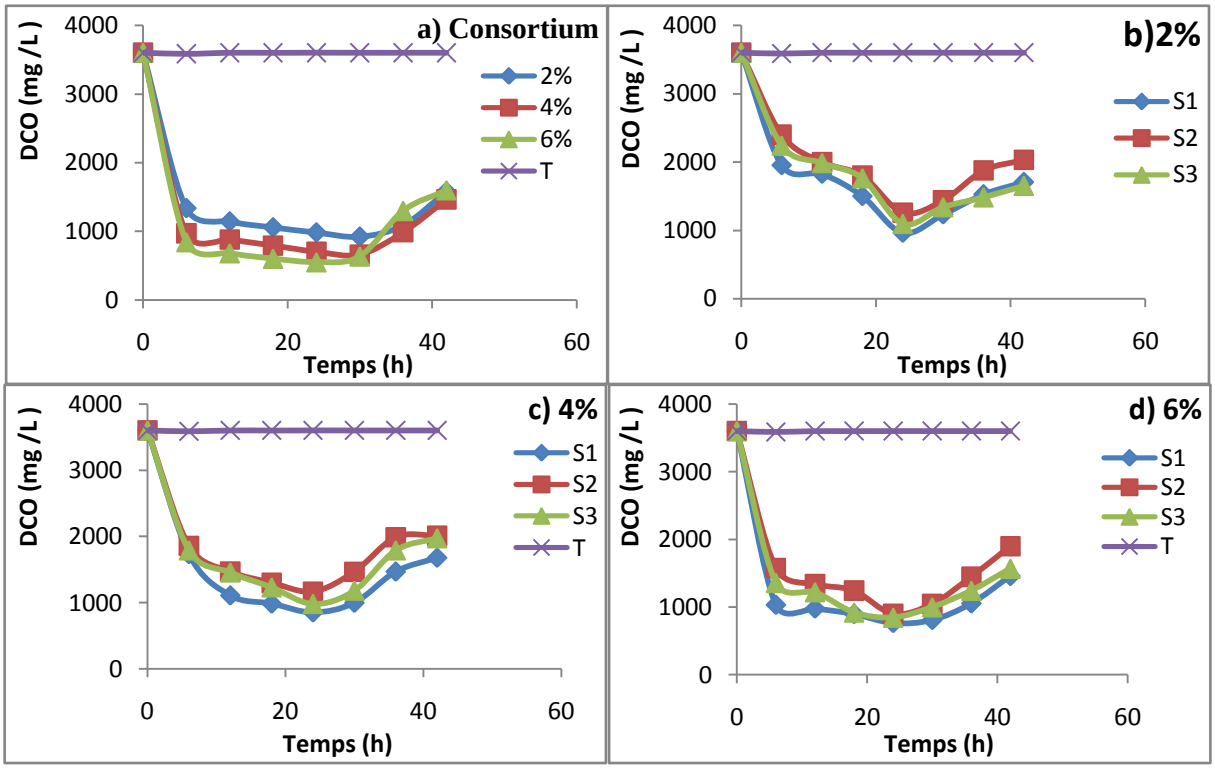


Figure 72: Evolution de la DCO en fonction du temps, du consortium et ses concentrations (**a**) et des souches isolées en utilisant différentes concentrations 2% (**b**), 4% (**c**) et 6% (**d**)

En effet, la réduction de la DCO durant les premières 24h a été effectuée en parallèle à l'augmentation de la croissance des souches et du consortium, tandis que l'augmentation

après cette durée à été simultanée à la diminution de la croissance (**Figures 70** et **72**). De ce fait, ceci révèle que l'élimination de la DCO a été liée à la croissance bactérienne.

Concernant les taux d'abattement de la DCO (**Figure 73**), la souche S1 a donné les meilleurs taux d'abattement par rapport à S2 et S3, en utilisant les trois concentrations bactériennes. Ces taux d'abattement ont été 73,25, 76,3 et 78,82 pour 2%, 4% et 6% respectivement. En revanche, le consortium a donné aussi des taux d'abattement très élevés par rapport aux souches seules en culture pure. De même, les souches S2 et S3 ont montré également une bonne capacité épuratrice, d'où les taux d'abattement ont dépassé 65%.

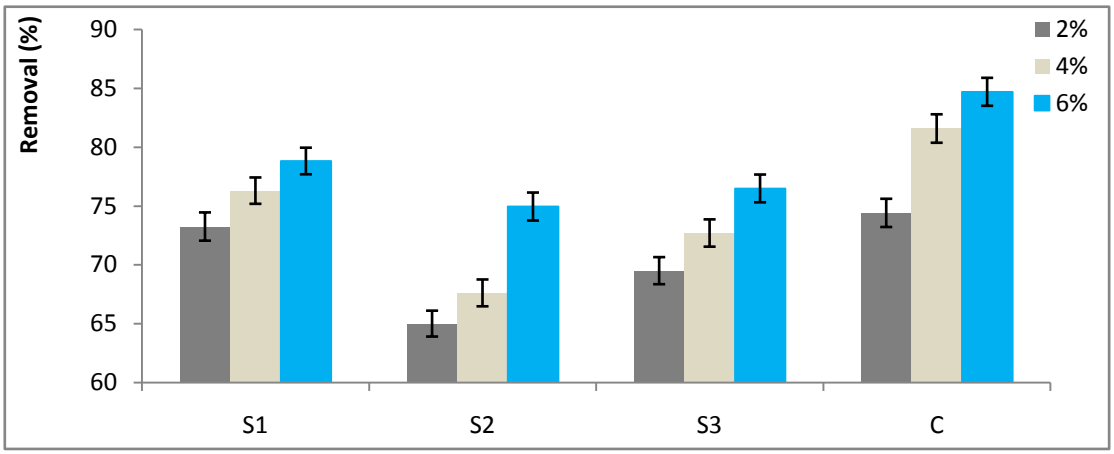


Figure 73: Taux d'abattement de la DCO en fonction des concentrations des isolats et du consortium

Selon le test ANOVA à deux facteurs, il est avéré que le facteur 1 (Concentration bactérienne) et le facteur 2 (souches/consortium) ont eu un effet significatif sur l'abattement de la DCO ($P < 0,05$ pour les deux facteurs). Toutefois, cet effet n'était pas combiné (P d'interaction > 0,05). D'ailleurs, le test a montré que la concentration des souches 6% diffère significativement des concentrations 2% et 4%. Ainsi, le consortium et la S1 ont presque le même impact sur l'élimination de la DCO statistiquement ($P > 0,05$). Aussi, les souches S2 et S3 ont également le même effet significatif sur l'abattement de la DCO.

IV-Identification moléculaire des souches isolées

IV-1 Extraction d'ADN

La **figure 74** montre la concentration de l'ADN extrait à partir des pré-cultures des souches isolées. En conséquence, la souche S1 avait une concentration de 236,1 ng/ul, suivie par la souche S2 avec une concentration de 43,07 ng/ul, puis la souche S3 a eu une faible concentration qui était de l'ordre de 16,87 ng/ul. Ces concentrations impliquent

l'amplification de l'ADN extrait par la réaction de PCR afin d'augmenter ces quantités d'ADN.

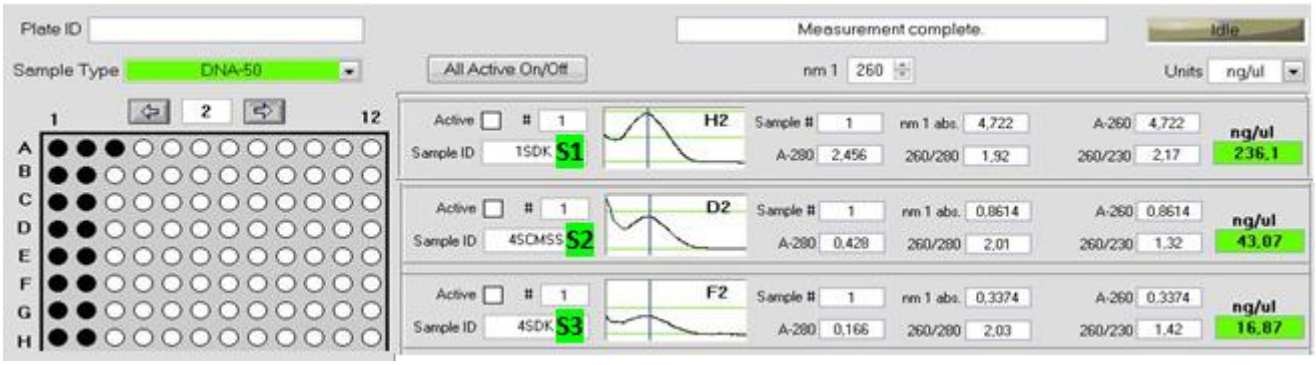


Figure 74 : Concentrations d'ADN extrait des souches isolées

IV-2 Electrophorèse

Une migration sur un gel d'agarose à 1% en présence d'un marqueur de poids moléculaire de 1kb, a été effectuée pour visualiser l'ADN amplifié par la réaction PCR. Les résultats de l'électrophorèse sont présentés par la **figure 75**. Alors, l'amplification de l'ADN extrait a été avérée, dont la migration d'une bande de 1500 Kb a été observée pour les trois souches.

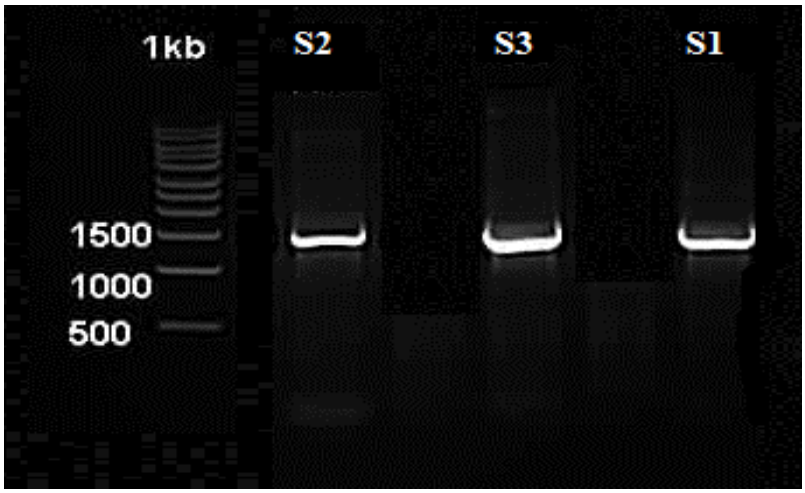


Figure 75: Migration de l'ADN amplifié des souches dénitrifiante sur le gel d'agarose. (Photo visualisée par le système de photo documentation « **G Box** »)

IV-3 Séquençage d'ADN

Les séquences des gènes ont été obtenues sous forme FASTA (**Annexe 3**). Cette forme a été utilisée pour l'identification des souches en se basant sur la base de données ou la banque des gènes en utilisant le logiciel BLASTn. La détermination des souches a été basée sur le pourcentage de leur ressemblance, de leur identité et sur le pourcentage Query cover, qui

devront être supérieurs à 96%. L'analyse de ces souches par ce logiciel a montré que la souche S1 pourrait être *Bacillus Pumilus*, S2 pourrait être *Streptomyces Lusitanus*, tandis que S3 pourrait être *Arthrobacter sp*.. Pour les souches S1 et S2 le pourcentage Query cover a été très élevé de 98% et 97% respectivement. Concernant la S3, ce pourcentage a été juste 95% comme valeur maximale. Ceci pourrait être dû à notre séquence qui était très courte ou/et à la séquence de la banque génomique qui était aussi courte par rapport à la nôtre. Quant à la souche S3, l'identification a montré que le genre est *Arthrobacter,* mais l'espèce n'est pas connue. Ceci pourrait indiquer que nous avons isolé une nouvelle espèce qui appartient au genre *Arthrobacter*.

En effet, cette identification moléculaire a été en concordance avec les résultats de la coloration du Gram, en raison que *Bacillus, Arthrobacter* et *Streptomecys* sont des bactéries Gram positives.

D'après la littérature, des études ont montré la présence de 37 espèces de 14 genres bactériens qui ont capables de faire la dénitrification en aérobie, dont 14 espèces appartiennent au genre *Pseudomonas* (Ji et *al.*, 2015). En outre, quelques études ont révélé que *Bacillus, Arthrobacter* et *Streptomyces* sont des bactéries dénitrifiantes en aérobie (Verstrae et Alexande, 1972; Chéneby et *al.*, 2000; Yang et *al.*, 2011). Néanmoins, les espèces de ces genres bactériens étaient différentes de nos isolats. Ceci pourrait montrer que nous avons isolé des nouvelles espèces qui sont aussi capables de faire la dénitrification en aérobie et peuvent être ajoutées à la banque des bactéries dénitrifiantes en aérobie. Bien évidemment, ces souches isolées peuvent être appliquées pour le traitement des effluents riches en nitrates par la technique de bio-augmentation.

Par ailleurs, le taux de dénitrification pour le genre *Bacillus* est de 24, 8% et 24% (Kim et *al.*, 2005). Toutefois, *Bacillus Pumilus* a donné un taux de dénitrification très élevé au niveau de cette étude. En effet, l'élimination des nitrates pourrait être justifiée par leur utilisation comme source d'azote (Zang et *al.*, 2012), ou par la respiration des nitrates dans laquelle les nitrates vont être réduit au N_2 à traves des enzymes telles que periplasmic nitrate réductases (napA), nitrite réductases (nirS, nirK), nitric oxide réductase (cNor and qNor), et nitrous oxide réductases (nosZ) (Chen and Ji., 2011; Ji et *al.*, 2015). En général, ces bactéries dénitrifiantes en aérobie sont des bactéries hétérotrophes (Zhu et *al.*, 2012).

D'ailleurs, ces bactéries dénitrifiantes en aérobie n'ont pas le même système enzymatique de dénitrification et chaque bactérie a sa caractérisation physiologique. Ceci pourrait expliquer les différents taux de dénitrification obtenus par chaque bactérie dénitrifiante (Cavigelli et Robertson, 2000).

V- Conclusion

Au niveau de cette étude, *Bacillus Pulminus*, *Arthorobacter sp.*, et *Streptomyces Lusitanus* ont été isolées à partir du réacteur séquentiel discontinu lors du traitement des effluents de tannerie. Ces bactéries ont montré une forte capacité dénitrifiante en aérobie, ainsi qu'une forte capacité de bioremédiation. *Bacillus Pulminus*, *Arthrobacter sp.*, *Streptomyce Lusitanuss* et leur consortium ont donné des taux d'abattement des nitrates et de DCO très élevés. En effet, ces souches et leur consortium ont pu éliminer plus de 60% de la DCO et plus de 90% des nitrates en utilisant une concentration bactérienne de 2% seulement. En plus, le taux d'abattement des nitrates a augmenté à plus de 96% en utilisant une concentration bactérienne de 6%. Par ailleurs, la concentration bactérienne 6% a eu un effet très significatif sur l'abattement de la DCO et des nitrates par rapport aux concentrations 2% et 4%. Aussi, le consortium et *Bacillus Pulminus* ont eu le même taux de dénitrification statistiquement, tandis que *Streptomyces Lusitanus* et *Arthorobacter sp*. ont eu aussi le même effet de dénitrification et de bioremédiation. Finalement, *Bacillus Pulminus* et le consortium pourraient être une bonne solution pour l'élimination des nitrates et de la DCO des eaux usées en utilisant une concentration bactérienne de 6%.

Conclusion générale

Les tanneries de la ville de Fès sont considérées comme une source majeure de la pollution de la région de Fès à cause de leurs effluents. Les rejets liquides de ces industries sont classés parmi les effluents les plus toxiques à l'échelle mondiale en raison de la présence de plusieurs substances toxiques telles que le chrome et les sulfures. Pour cette raison, le traitement de ces effluents est indispensable.

Au niveau de cette présente étude, plusieurs procédés simples, innovants, économiques et performants, ont été étudiés, à savoir des procédés biologiques (Le réacteur séquentiel discontinu (SBR) et la bio-augmentation), physiques (Adsorption en lit fluidisé et en lit fixe) et combinés (La précipitation avec le SBR et le SBR avec la filtration).

Avant de passer aux traitements, notre étude a débuté par la caractérisation physico-chimique, métallique et microbiologique de l'effluent de tannerie. Pour ce faire, une grande tannerie moderne a été sélectionnée comme site d'étude. Les effluents de cette tannerie ont été issus de quatre étapes principales du procédé de tannage, à savoir, l'étape d'épilage-pelenage, l'étape de rinçage, l'étape de déchaulage-confitage et l'étape de tannage. Ces quatre rejets ont été collectés et acheminés au laboratoire, puis ils ont été mélangés pour avoir l'effluent composite, qui est l'effluent étudié dans ce travail. Cette caractérisation a révélé que cet effluent est fortement chargé en matières organiques, minérales et métalliques, dont il dépassait largement les normes Marocaines de rejet. Cette forte charge de pollution révélée est due généralement aux quantités énormes des produits chimiques utilisés par cette industrie lors du procédé de tannage. Par ailleurs, le suivi spatio-temporel de la qualité physico-chimique et métallique a montré des fluctuations de cette charge au cours de l'année, mais la grande charge a été observée après la période de l'Aid El-Adha. Quant à la qualité microbiologique de cet effluent, la forte concentration du chrome, des sulfures et des sels, a inhibé et empêché la prolifération microbienne dans cet effluent.

Dans un premier temps, le traitement de cet effluent composite a été par deux techniques biologiques. Ces deux procédés ont été le SBR et la bio-augmentation. Pour le SBR, nous avons étudié ce procédé en utilisant trois différentes charges volumiques organiques, notamment une forte charge volumique (1,5 Kg de DCO/Jour/m^3) et une moyenne charge volumique (0,7 Kg de DCO/Jour/m^3) avec un cycle par jour et une faible charge volumique (0,3 Kg de DCO/Jour/m^3) à deux cycles par jour. En effet, la température, le pH, l'aération et l'indice des boues ont été optimaux pour le bon fonctionnement du SBR en utilisant les trois

charges volumiques étudiées. Néanmoins, le traitement de la forte charge n'a pas pu satisfaire les normes de rejet, malgré que les taux d'abattement obtenus ont dépassé 80% pour tous les paramètres étudiés. Quant à la moyenne charge, seulement les paramètres, DCO, CE, DBO_5 et le chrome total l'effluent traité, qui ont pu répondre à la norme de rejet publiée en 2018. Tandis que, la faible charge a donné un effluent bien épuré et répond aux normes Marocaines de rejet. Concernant l'abattement des germes microbiens, le taux d'élimination a été 100% et plus de 98% respectivement pour les germes pathogènes et non pathogènes en utilisant les trois charges volumiques. Bien que la faible charge volumique ait un effet très significatif, mais son utilisation à grande échelle n'est pas recommandée en raison du débit élevé des effluents rejetés par les tanneries.

Quant à la bio-augmentation, trois souches ont été isolées, *Bacillus sp., Enterobacter aerogenes* et *Bacillus pumilus.* Par ailleurs, le traitement de cet effluent par ces souches a révélé une forte capacité de bioremédiation. Ces souches ont pu éliminer plus de 60%, 70% et 60% respectivement pour la DCO, le Cr(VI) et le Cr(T) en utilisant la concentration bactérienne de 2%. Ces taux d'abattement augmentent lorsque la concentration bactérienne augmente aussi, d'où ils ont atteint plus de 96% pour le Cr(VI) en utilisant la concentration de 6%. Quant au consortium, il n'a pas pu montrer un effet significatif sur l'abattement du chrome total et hexavalent et de la DCO. D'après les taux d'abattement obtenus, il est évident que ces souches ont une forte capacité épuratrice, mais les valeurs finales de la DCO et du chrome total et hexavalent ne répondent pas aux normes de rejet. Pour cette raison, l'utilisation de ces souches avec un autre procédé biologique, comme le SBR, pourrait améliorer et augmenter la performance de ce procédé.

Ensuite, nous avons étudié le traitement de cet effluent composite par voie physique, plus particulièrement l'adsorption en lit fluidisé et l'adsorption en lit fixe. Le matériau d'adsorption utilisé a été le sous-produit des centrales thermiques de Jorf Elsfar afin de les valoriser et de minimiser leurs risques environnementaux liés à la mauvaise gestion de ces déchets. La caractérisation des cendres volantes a révélé que cette matrice a une surface spécifique très élevée qui dépasse 3000 m^2/g, une structure très poreuse et qui est confirmée avec un indice d'iode très élevé, un pH isoélectrique (pHpzc) alcalin de l'ordre de 9.78, une faible taille des granules montrées par le MEB et une structure riche en silice et en aluminium d'après l'ICP et le DRX. En effet, la silice est un adsorbant très puissant de la matière organique et métallique. D'une part, l'adsorption en lit fluidisé nous a permis d'optimiser les paramètres afin d'atteindre une forte capacité d'épuration. Ces valeurs optimales ont été

respectivement de 2 g, 8, 30° C, 30 min et 100 tr/min pour la dose des cendres volantes, le pH, la température, le temps de contact et la vitesse d'agitation. Par conséquent, la capacité d'élimination optimale était respectivement de 92,2%, 90% et 92% pour la DCO, le Cr(VI) et les sulfures. De plus, l'étude de la cinétique d'adsorption par les cendres volantes, a indiqué que cette dernière suit le modèle pseudo-deuxième ordre, ce qui reflète la possibilité des interactions chimiques entre les cendres volantes et l'adsorbat. Ce modèle a montré que les quantités adsorbées en équilibre ont été de 2500, 250 et 111,11 mg/g respectivement pour la DCO, le chrome VI et les S^{2-}. Quant aux isothermes d'adsorption, ils ont démontré que l'adsorption par les cendres volantes appartient au type S. Ce type indique que la surface d'adsorption est hétérogène et l'adsorption peut être en multicouche, voire coopérative. De plus, l'adsorption par les cendres volantes a suivi le modèle Freundlich, qui confirme que la surface est hétérogène et que l'adsorption peut être chimique/physique et en multicouche. En outre, le modèle de Van't Hoff a révélé que l'adsorption est spontanée et endothermique. Une modélisation de ce processus d'adsorption a été effectuée à l'aide du plan de surface de réponse (RSM) après un criblage de cinq facteurs d'adsorption par le plan de *Plackett-Burman.* Ce criblage a montré que la masse d'adsorbant, le pH et le temps de contact, sont les paramètres les plus influençant du processus d'adsorption. La surface de réponse a décrit les équations d'interaction pour une meilleure réponse de la DCO, du Cr(VI) et des S^{2-}. Malgré les taux d'abattement élevés obtenus par ce type d'adsorption, les concentrations finales de la DCO, du Cr(VI) et des S^{2-}, ont été hors des normes Marocaines de rejet, chose qui nous a poussé d'étudier l'adsorption en lit fixe.

Concerant l'adsorption de cet effluent composite en lit fixe, nous avons commencé par la détermination de la hauteur de lit grâce au modèle de Bohart-Adams. Elle était de l'ordre de 0,613 m pour un débit journalier de 200 ml en température ambiante. La filtration de cet effluent sur cette matrice filtrante a donné un filtrat qui répond parfaitement aux normes Marocaines de rejet. Les taux d'abattement ont atteint 100% durant la première semaine du traitement, pour les majeurs paramètres physico-chimiques, avec une légère augmentation du pH dans le filtrat. Ce taux d'élimination a été diminué pour certains paramètres tels que la DCO, la DBO_5 et la CE, mais les concentrations finales répondent aux normes durant le premier mois. Cette diminution a été expliquée par la saturation des sites d'adsorption au fur et à mesure de la filtration. Ceci nous a permis d'étudier le perçage et la régénération de cette matrice en suivant la concentration de la DCO. Par conséquent, cette étude a démontré que la durée de vie des cendres volantes peut être 19 mois divisés sur 5 cycles selon l'étude du

perçage. Finalement, les cendres volantes ont montré un fort pouvoir épuratoire mieux que celui du charbon actif commercialisé que ça soit en lit fluidisé ou en lit fixe.

Afin d'éliminer la totalité de la charge polluante de cet effluent composite de tannerie, nous avons couplé deux procédés. Alors, le premier traitement combiné étudié a été la précipitation par le chlorure ferrique avec le SBR, tandis que le deuxième a été le SBR avec la filtration sur les cendres volantes. Pour le premier traitement couplé, les résultats obtenus ont été de 99,72%, 98,6%, 99,34%, 99,99%, 99,18%, 99,98% et 99,98% respectivement pour la DCO, la DBO_5, les MES, les ions sulfure, la décoloration, le chrome total et le chrome hexavalent. Tandis que la combinaison du SBR avec la filtration a donné un taux d'abattement de 100% pour tous paramètres ci-dessus. Alors, le couplage du SBR à la filtration a donné un effluent avec zéro pollution. En plus, le couplage du SBR avec la filtration pourrait aussi augmenter la durée de vie des cendres volantes. D'ailleurs, ces traitements étudiés ainsi qu'autres études effectuées par d'autres chercheurs, nous ont permis de proposer un plan prévisionnel pour une station d'épuration des effluents de tanneries à grande échelle au sein de la ville de Fès. Cette station sera basée sur des procédés performants, innovants, économiques et écologiques, ainsi elle pourrait traiter, valoriser et recycler tous les déchets liquides ou solides.

Enfin, la dénitrification en aérobie a été étudiée vu son importance pour minimiser les coûts d'investissement et la consommation d'énergie. Nous avons pu isoler trois souches dénitrifiantes en aérobie. Ces isolats ont été *Bacillus Pumilus, Streptomyces Lusitanus* et *Arthrobacter sp*. d'après une identification moléculaire. L'inoculation d'un milieu spécifique riche en nitrate par ces isolats et leur consortium en présence de l'oxygène, a démontré la forte capacité de dénitrification de ces souches en aérobie. En effet, ces souches et leur consortium ont pu éliminer plus de 60% de la DCO et plus de 90% des nitrates en utilisant une concentration bactérienne de 2% seulement. Ces taux d'abattement ont été augmentés en utilisant une concentration de 6%. En conséquence, ces isolats peuvent aussi être exploités pour le traitement des effluents riches en nitrates par la bio-augmentation.

Pour conclure, ce travail est désormais original, d'une part, vu la valorisation de deux déchets solides (Sous-produits d'une station d'épuration et d'une centrale thermique) dans le traitement des effluents de tannerie. D'autre part, nous avons pu montrer pour la première fois, la capacité de résistance au chrome et de dénitrification en aérobie de certaines souches.

Perspectives

Ce présent travail de thèse avait une approche polyvalente et nous a permis de mettre en évidence différentes disciplines et aspects, mais plusieurs travaux pourraient être effectués afin de compléter ce travail tels que :

- Etude de la métagénomique des boues activées utilisées dans le réacteur séquentiel discontinu.
- Identification moléculaire de tout le génome des souches isolées, dans les deux parties de bio-augmentation et de dénitrification, par un séquençage de nouvelle génération (NGS) afin de montrer les gènes responsables de la dénitrification aérobique et de la résistance au chrome.
- Extraction du gypse pour le traitement couplé de la précipitation et du SBR.
- Dimensionnement de la STEP suggérée en déterminant le débit journalier des effluents de tannerie, le volume des bassins, le coût d'investissement et d'exploitation….etc.
- Etude de la toxicité de l'effluent traité (Phytotoxicité, génotoxicité et cytotoxicité).
- Digestion anaérobique des boues générées à petite échelle afin d'optimiser les paramètres qui peuvent influencer cette digestion.

Références bibliographiques

Abbasi T. et *al.*, 2012. Anaerobic digestion for global warming control and energy generation-an overview. Renew. Sust. Energ. Rev. 16:3228- 3242.

ABHF, 2015. Wastewater In The City Of Fez.

Abid A., Zouhri A., Ider A., 2009. Utilisation D'un Nouveau Bio-Floculant Extrait De Cactus Marocain Dans Le Traitement Des Rejets Chargés De Chrome (VI) Par Le Procédé De Coagulation Flocculation, Afr. Sci. 05(3), 25 – 35

Abou Elmagd A.M., Mahmoud M.S., 2014. Tannery Wastewater Treatment Using Activated Sludge Process System (Lab Scale Modeling. IJETR, 2(5)

Aboulhassan M.A., Souabi S., Yaacoubi A., Zaim N., Bouthir F-Z., 2008. Les Effluents De Tannerie Caractérisation Et Impact Sur Le Milieu Marin, J. Water Sci. 21(4), 463-473, Http://Id.Erudit.Org/Iderudit/019168ar, 10.7202/019168ar

Aboulhassan M.A. Et *Al.*, 2015. Les Effluents De Tannerie Caractérisation Et Impact Sur Le Milieu Marin. Erudit, 21, 463–473.

Acharya B.K., Mohana S., Madamwar D., 2008. Anaerobic Treatment Of Distillery Spent Wash – A Study On Upflow Anaerobic Fixed Film Bioreactor. Bioresour. Technol. 99: 4621-4626.

Afify M., Abd N. & Maksoud E., 2013. Evaluation Of Some Health Hazards Among Egyptian Leather Tannery Workers. J. Appl. Sci. Res. 9(4), 2959–2964.

Ahmed F.N., Lan, C.Q., 2012. Treatment Of Landfill Leachate Using Membrane Bioreactors: A Review. Desalination, 287(1), 41–54. Available At: Http://Dx.Doi.Org/10.1016/J.Desal.2011.12.012.

Ahmed M.J., Dhedan S.K.., 2012. Equilibrium Isotherms And Kinetics Modeling Of Methylene Blue Adsorption On Agricultural Wastes-Based Activated Carbons. Fluid Phase Equilib. 317,9-14

Ahn Y., Kim, M., 2010. Occupational Skin Diseases In Korea. Occup. Environ. Med. 25, 46–52.

Ali F. et *Al.*, 2015. Investigation On Physicochemical Parameters Of Tannery Effluent. J. Environ. Res. Technol. 5(3), 122–130.

Al-Rekabi W.S., 2015. Mechanisms Of Nutrient Removal In Moving Bed Biofilm Reactors. Int. J. Sci. Eng. Res.(2015) ; 6(1) 497_ 517

Al-Shannag, M. Et *Al.*, 2012. Reduction Of COD And TSS From Paper Industries Wastewater Using Electro-Coagulation And Chemical Coagulation, Sep. Sci. Technol. 47(5),700–708. Doi: 10.1080/01496395.2011.634474.

Altmann J., Ruhl A.S., Zietzschmann F., Jekel M., 2014. Direct Comparison Of Ozonation And Adsorption Onto Powdered Activated Carbon For Micropollutant Removal In Advanced Wastewater Treatment. Water Res. 55: 185-193.

Alvarez-Torrellas, S. et *Al.*, 2016. Synthesis Of High Surface Area Carbon Adsorbents Prepared From Pine Sawdust-Onopordum Acanthium L. For Nonsteroidal Anti-Inflammatory Drugs Adsorption, J. Enviro. Manage. 183, 294–305. Doi: 10.1016/J.Jenvman.2016.08.077.

Alvaro E.G.M., 2008. On Possibilities Of The Post - Treatment Of Anaerobic Digester Effluents With High H_2S Loads In Constr Ucted Wetlands.

Al-Zboona K., Al-Harahshehb M.S., Hania F.B., 2011. Fly Ash-Based Geopolymer For Pb Removal From Aqueous Solution. J. Hazard. Mater. 188: 414-421.

Anotai J., Tontisirin P., Churod P., 2007. Integrated Treatment Scheme For Rubber Thread Wastewater: Sulfide Precipitation And Biological Processes. J. Hazard. Mater. 141 (1), 1-7

Ansari M.I, Malik A, 2007. Biosorption Of Nickel And Cadmium By Metal Resistant Bacterial Isolates From Agricultural Soil Irrigated With Industrial Wastewater, Bioresour. Technol.(98) 3149–3153.

Apaydin O., Kurt U., Gonullu M.T., 2009. An Investigation On The Treatment Of Tannery Wastewater By

Electrocoagulation, Global NEST J. 11(4), 546-555

Ayoub GM., Hamzeh A., Semerjian L., 2011. Post Treatment Of Tannery Wastewater Using Lime/Bittern Coagulation And Activated Carbon Adsorption. Desalination, 273, 359–65.

Aziz A, Ouali M.S., El Hadj E., De Menorval L.C.H., Lindheimer M., 2009. Chemically Modified Olive Stone: A Low-Cost Sorbent For Heavy Metals And Basic Dyes Removal From Aqueous Solutions, J. Hazard. Mater, 163, 441-447

Aziza L.K., 2012. Traitement Et Valorisation Du Biogaz. In The 2nd International Seminar On New And Renewable Energies, 139–146.

Baccar R., 2013, Removal Of Water Pollutants By Adsorption On Activated Carbon Prepared From Olive- Waste Cakes And By Biological Treatment Using Ligninolytic Fungi. Thèse en chimie, Université de Barcelone, Espagne.

Bajza, Z., Hitrec P., Muzic M. , 2004. Influence Of Different Concentrations Of Al2(S04)3 And Anionic Polyelectrolytes On Tannery Wastewater Flocculation. Desalination, 171: 13-20.

Bao-Hua Z., De-Yi W., Chong W., Sheng-Bing H., Zhen-Jia Z., Hai-Nan K., 2007. Simultaneous Removal Of Ammonium And Phosphate By Zeolite Synthesized From Coal Fly Ash As Influenced By Acid Treatment. J. Environ. Sci.19(5) 540-545.

Basaran G., Kavak D., Dizge N., Asci Y., Solener M., Ozbey B., 2016. Comparative Study Of The Removal Of Nickel (II) And Chromium (VI) Heavy Metals From Metal Plating Wastewater By Two Nanofiltration Membranes. Desalination Water Treat.57 (46) 1-11.

Belay A.A., 2010. Impacts Of Chromium From Tannery Effluent And Evaluation Of Alternative Treatment Options. J. Enviro. Prot. 1(March), Pp.53–58.

Ben Amar R., Ellouze E., Gupta B.B., Ayadl A.M., 2001. Microfiltration Efficiency In The Treatment Of Wastewater From Leather Industry. J. Water Sci. 4(4), 445-464, 10.7202/705427ar

Benamraoui F., 2014. Elimination Des Colorants Cationiques Par Des Charbons Actifs Synthétisés A Partir Des Résidus De L'agriculture. Thèse de Doctorat à l'Université Ferhat Abbas Setif-1 Ufas (Algerie)

Bin J., Yang K., Zhu L., Jiang Y., Wang H., Zhou J., Zhang H., 2015. Aerobic Denitrification: A Review Ofimportant Advancesof The Last 30 Years, Biotechnol. Bioprocess Eng. 20: 643-651/DOI 10.1007/S12257-015-0009-0

Biswas S., Rahman, T., 2013. The Effect Of Working Place On Worker's Health In A Tannery In Bangladesh. Sci. Res. 3(1), 46–53.

Boshoff G, Duncan J, Rose P.D., 2004. Tannery Effluent as a Carbon Source For Biological Sulphate Reduction. Water Res. 38: 2651-2658.

Bouaziz I. et *Al.*, 2017. New Hybrid Process Combining Adsorption On Sawdust And Electroxidation Using A BDD Anode For The Treatment Of Dilute Wastewater, Sep. Purif. Technol. 175 1–8. Doi: 10.1016/J.Seppur.2016.11.020.

Boukhoubza, F. Et *Al.*, 2008. Impact Des Effluents Des Huileries D'Olive Sur La Qualité Physico-Chimique Et Biologique Des Eaux Souterraines Dans La Plaine Du Haouz Au Sud De Marrakech (Maroc), Environ. Technol. 29(9), 959–974. Doi: 10.1080/09593330802131669

Bouzid S., 2010. Adsorption Des Différents Polluants Sur Des Argiles, Thèse à l'Université Des Sciences Et De La Technologie d'Oran « Mohamed Boudiaf » Algérie.

Brunauer S., Emmett P.H., Teller E., 1938. Adsorption Of Gases In Multimolecular Layers, J.Am.Chem.Soc. 60(2), 309-319

Bulletin Officiel, 2013. Ministre De L'intérieur, Du Ministre De L'énergie, Des Mines, De L'eau Et De L'environnement, Du Ministre De L'industrie, Du Commerce Et Des Nouvelles Technologies And Et Du Ministre De L'artisanat, Bulletin Officiel N°6199', 1435, Pp. 2456–2458.

Bulletin Officiel, 2018. Ministre De L'intérieur, Du Ministre De L'énergie, Des Mines, De L'eau Et De L'environnement, Du Ministre De L'industrie, Du Commerce Et Des Nouvelles Technologies And Et Du Ministre

De L'artisanat , Bulletin Officiel N°6641', 1439, Pp. 640.

Buscio V., Crespi M., Gutiérrez-Bouzán, C., 2015. Sustainable Dyeing Of Denim Using Indigo Dye Recovered With Polyvinylidene Difluoride Ultrafiltration Membranes, J. Clean. Prod. 91, 201–207. Doi: 10.1016/J.Jclepro.2014.12.016.

Casellas M., Dagot C., Baudu M., 2002.Stratégies D Elimination D'un Effluent Urbain Dans Un Réacteur Discontinue Séquentiel (SBR). Rev. Sci. Eau 15, 749-765.

Cavigelli M.A.,Robertson G.P., 2000. The Functional Significance Of Denitrifier Community Composition In A Terrestrial Ecosystem. Ecology, 81, 229-241. Doi:10.2307/177217

CCI, 2015. Secteur Du Cuir Maroc,

Cecilia W.M., 2015. Evaluation Of Banana Peels , Pumice And Charcoal Potential To Adsorb Chromium Ions From Tannery Wastewater Cecilia Wangechi Muriuki A Thesis Submitted In Partial Fulfillment For The Degree Of Masters In Environmental Engineering And Management In The Jomo.

Chang, I. S., Kim, S. N., 2005. Wastewater Treatment Using Membrane Filtration - Effect Of Biosolids Concentration On Cake Resistance, Process Biochem. 40(3–4),1307–1314. Doi:10.1016/J.Procbio.2004.06.019.

Chen F., Li X., Luo Z., Jing M., Zhu Q., Zhang S., 2018. Treatment Of Tannery Wastewater Using A Combined UASB (2 Stage)-Ozonation-BAF System. Desalination Water Treat. 1–7

Chen Q., Ni J., 2011. Heterotrophic Nitrification-Aerobic Denitrification By Bacteria Isolated Novel. J. Int. Microbiol Biotechnol. 38, 1305-1310. DOI 10.1007/S10295-010-0911-6

Chèneby D., Philippot L., Hartmann A., Hénaul C., Germon, J., 2000.16S Rdna Analysis For Characterization Of Denitrifying Bacteria Isolated From Three Agricultural Soils. FEMS Microbiol. Ecol. 34, 121-128. Doi: 10.1111/J.1574-6941.2000.Tb00761.X

Ching S.L., Mohd S.Y., Hamidi A.A, Umar M., 2011. Influence Of Impregnation Ratio On Coffee Ground Activated Carbon As Landfill Leachate Adsorbent For Removal Of Total Iron And Orthophosphate, Desalination 279, 225–234

Chiu Y.C., Lee L.L., Chang C.N., Chao A.C., 2007. Control Of Carbon And Ammonium Ratio For Simultaneous Nitrification And Denitrification In A Sequencing Batch Bioreactor. Int. Biodeterior. Biodegrad. 59, 1–7.

Christensen M.H., Harremoes P., 1978. Nitrification And Denitrification In Wastewater Treatment. The Chemistry And Microbiology Of Pollution, Willey, N.Y., 391-394

Conseil Economique, Social Et Environnemental, 2016. Responsabilité Sociétale Des Organisations : Mécanismes De Transition Vers Un Développement Durable.

Corthondo T, Trépos F ., 2004. Traitement Des Effluents Laitiers''. [Online] Available: Www.Apesa.Fr/Iso_Album/Traitement _Effluents_Laitiers.

Costa C.R., Botta C.M.R., Espindola E.L.G. Olivi P., 2008. Electrochemical Treatment Of Tannery Wastewater Using DSA Electrodes, J. Hazard. Mater. 153, 616–27.

CPHEEO et *al.*, 2012. Manual On Sewerage And Sewage Treatment. Second Edition, The Central Public Health And Environmental Engineering Organization Ministry Of Urban Development, New Delhi

Creanga C., 2007. Procédé AD-OX D'élimination De Polluants Organiques Non Biodégradables (Par Adsorption Puis Oxydation Catalytique). Thèse De L'inp Toulouse (France).

Crook B. et *Al.*, 2017. Gypsum In Animal Slurry Systems Enhances Generation Of Hydrogen Sulphide And Increases Occupational Exposure Hazard. Sci. Total Environ. 609,1381–1389. Available At: Http://Dx.Doi.Org/10.1016/J.Scitotenv.2017.08.014.

Dawood S., Sen T.S., 2012. Removal Of Anionicdye Congo Red From Aqueus Solution By Raw Pine And Acid-Treated Pine Cone Powder As Adsorbent: Equilibrium, Thermodynamic , Kinetics, Mechanism And Process Design. Water Res. 46 (2012) 1933-1946.

De Haas R. , Popov, A.A., 2018. Financial Development And Industrial Pollution, LSE Research, 91310. London

Delgado, A.G., 2009. Management Of Microbial Communities To Improve Growth Ofchloroethene-Respiring Dehalococcoides. Ph.D. Dissertation. Arizona State University, USA.

Di Iaconi C., Lopez A., Ramadori R., Di Pinto A.C., Passino R., 2002. Combined Chemical And Biological Degradation Of Tannery Wastewater By A Periodic Submerged Filter (SBBR),Water Res. 36, 2205–14.

Di Iaconi C., Lopez A., Ram Adori R., Passino R., 2003.Tannery Wastewater Treatment By Sequencing Batch Biofilm Reactor. Environ. Sci. Technol. 2003, 37, 3199-3205

Dohare D., Kawale M., 2014. Biological Treatment Of Wastewater Using Activated Sludge Process And Sequential Batch Reactor Process - A Review, Int. J. Eng. Sci. Res. Technol. 3(11)

Dhorabe P. T., Lataye D. H., Ingole R. S., 2016. Removal Of 4-Nitrophenol From Aqueous Solution By Adsorption Onto Activated Carbon Prepared From Acacia Glauca Sawdust', Water Sci. Technol. 73(4), 955–966. Doi: 10.2166/Wst.2015.575

DRPE, 2003. Etat De La Qualité De L'eau

Du G., Geng J., Chen J., Lun S., 2003. Mixed Culture Of Nitrifying Bacteria And Denitrifying Bacteria For Simultaneous Nitrification And Denitrification. World. J. Microb. Biotechnol.19, 433-437.

Duranceau S.J. Et *Al.*, 2010. Innovative Hydrogen Sulfide Treatment Methods : Moving Beyond Packed Tower Aeration. FLORIDA Water Resour. J. 1–8.

Eckford R.E., Fedorak P.M., 2002. Planktonic Nitrate-Reducing Bacteria And Sulfate-Reducing Bacteria In Some Western Canadian Oil Field Waters. J. Ind. Microbiol. Biotechnol, 29 (2), 83–92

Elallaoui N., 2018.Qualité Et Traitement Des Effluents Par Adsorption, Coagulation-Floculation Et Electrocoagulation : Modélisation Des Résultats De Traitement, Thèse en chimie à la Faculté Des Sciences Dhar El Mhraz De Fès, Maroc.

Elkarrach K.., Merzouki M., Laidi O., Omor A., Benlemlih M., 2018.Treatment Of Tannery Effluents Of Fez City By The Sequential Batch Reactor, EJSR. 150, 334-348.

Elkarrach K. et *Al.*, 2020a. Sequencing Batch Reactor: Inexpensive And Efficient Treatment For Tannery Effluents Of Fez City In Morocco, Desalination Water Treat. J. 203, 1-7, Doi: 10.5004/Dwt.2020.26151

Elkarrach K. et *Al.*, 2020b. Bioaugmentation Process For The Treatment Of Tannery Effluents In Fez, Morocco: An Eco-Friendly Treatment Using Novel Chromate Bacteria, Water Process Eng. 38- 101-589, Https://Doi.Org/10.1016/J.Jwpe.2020.101598

El Fadel H., Merzouki M., Faouzi M., Laamayem A., Najem M., Benlemlih M., 2013. Purification Performance Of Filtration Process For Leachate In Morocco By Marine Sands, Clays And Fly Ash. J. Biotechnol. Lett. 4(1) 51-59.

El Fadel H., 2013 . Traitement Physico-Chimique Et Biologique Des Lixiviats De La Décharge Publique Contrôlée De La Ville De Fès : Application Des Procédés De Filtration, Coagulationfloculation Et Du SBR», Thèse En Biologie, Faculté Des Sciences Dhar El Mahraz de Fès, Maroc.

Espinoza-Quinones F.R., Fornari M.M.T., Módenes AN., Palácio S.M., DA Silva F.G., Szymanski N., Kroumov A.D., Trigueros D.E.G., 2009. Pollutant Removal From Tannery Effluent By Electrocoagulation, Chem. Eng. J. 151, 59–65.

ETRC, 2016. Final Environmental Impact Assessment Report & Environmental Management Plan.

European Commission, 2003. Tannage des cuirs et peaux.

Ferreira De O.R. et *Al.*, 2018. The Potential Reproductive Toxicity Of Tannery Effluent To The Estrous Cycle And Ovarian Follicular Dynamics Of Female Swiss Mice. Environ. Sci. Pollut. Res. 25(36), 36355–36367.

Fernandez M., Paisio C.E., Perotti R., Pereira P., Agostini E., González P., 2019. Laboratory And Field Microcosms As Useful Experimental Systems To Study The Bioaugmentation Treatment Of Tannery Effluents. J. Environ. Manage. 234, 503–511. / Https://Doi.Org/10.1016/J.Jenvman.2019.01.019.

From C., Pukall R., Schumann P., Hormazabal V., Granum P.E., 2005. Toxin-Producing Ability Among Bacillus Spp. Outside The Bacillus Cereus Group. App. Environ. Microbiology. 71, 1178-1183.

Feng J.W., Sun Y.B., Zheng Z., Zhang J.B., Li S., Tian Y.C., 2007. Treatment Of Tannery Wastewater By Electrocoagulation, J. Environ. Sci. 19, 1409–1415

Franchi E., Agazzi G., Rolli E., Borin S., Marasco R., Chiaberge S., Conte A., Filtri P., Pedron F., Rosellini I., Barbafieri M., Petruzzelli G., 2016. Exploiting Hydrocarbon-Degrading Indigenous Bacteria For Bioremediation And Phytoremediation Of A Multicontaminated Soil. Chem. Eng.Technol. 39 (9) 1676–1684

FAO, 2007. World Resources Institute. Nations Unites.

FAO, 2008. World Resources Institute. Nations Unites.

FAO, 2012. World Statistical Compendium For Raw Hides And Skins, Leather And Leather Footwear 1993-2012,

FAO, 2016. Global Water Intelligence

Famielec S., Wieczorek-Ciurowa K., 2011. Waste From Leather Industry. Threats To The Environment. Czasopismo Techniczne Chemia, (08), 43–48.

Faouzi M., Merzouki M., Benlemlih M., 2013. Contribution To Optimize The Biological Treatment Of Synthetic Tannery Effluent By The Sequencing Batch Reactor. J. Mater. Environ. Sci. 4 (4) 532-541.

Faouzi M., 2013. Optimisation Du Traitement Biologique Des Effluents Industriels Dans Un Réacteur Séquentiel Discontinu Par Bioaugmentation, Thèse en biologi, Faculté Des Sciences Dhar El Mahraz de Fès, Maroc.

Farabegoli G., Carucci A., Majone M., Rolle E., 2004. Biological Treatment Of Tannery Wastewater In The Presence Of Chromium, J. Environ. Manage. 71, 345–9.

Fauquant J, Beaucher E, Sinet C, Robert B, Lopez C., 2014. Combination Of Homogenization And Cross-Flow Microfiltration To Remove Microorganisms From Industrial Buttermilks With An Efficient Permeation Of Proteins And Lipids. IFSET, 21, 131-141.

FEDIC, 2015. Le Secteur Du Cuir Au MAROC,

Galiana-Aleixandre M.V., Mendoza-Roca J.A., Bes-Piá A., 2011. Reducing Sulfates Concentration In The Tannery Effluent By Applying Pollution Prevention Techniques And Nanofiltration. J. Clean. Prod. 19(1), Pp.91–98.

Ganesh R., Balaji G., Ramanujam R.A., 2006. Biodegradation Of Tannery Wastewater Using Sequencing Batch Reactor—Respirometric Assessment, Bioresour. Technol. 97, 1815–21.

Gavrilescu M., Hlihor R., 2009. Removal Of Some Environmentally Relevant Heavy Metals Using Low-Cost Natural Sorbents. Environ. Eng. Manage. J., 8(2), 353–372.

Ghunmi L.N.A., Jamrah A.L., 2006. Biological Treatment Of Textile Wastewater Using Sequencing Batch Reactor Technology. Environ. Model. Assess. 11 (4) 333–343.

Giles, C. H. et *Al.*, 1960. Studies In Adsorption. Part XI. A System Of Classification Of Solution Adsorption Isotherms, And Its Use In Diagnosis Of Adsorption Mechanisms And In Measurement Of Specific Surface Areas Of Solids, J. Chem. Soc. 846, 3973–3993. Doi: 10.1039/Jr9600003973.

Gomes L. et *Al.*, 2016. Opuntia Ficus Indica As A Polyelectrolyte Source For The Treatment Of Tannery Wastewater. Desalination Water Treat. 57(22), 10181–10187.

Gönder Z.B., Arayici S., Barles H., 2011. Advanced Treatment Of Pulp And Paper Mill Wastewater By Nanofiltration Process: Effects Of Operating Conditions On Membrane Fouling, Separ.Technol. 76(3), 292-302

Goswami S., Mazumder D., 2014. Scope Of Biological Treatment For Composite Tannery Wastewater. Int. J. Environ. Sci. 5(3), 607–622.

Graindorge J., Landot E., 2007. La Qualité De L'eau Potable, Techniques Et Responsabilités » Territorial Editions,

Greene L.E. et *Al.*, 2010. Associations Of Fertility And Pregnancy Outcomes With Leather Tannery Work In Mongolia. IJOEH, 16(1), 60–68.

Guha B.K,, Muthukrishnan M., 2008. Effect Of Ph On Rejection Of Hexavalent Chromium By Nanofiltration. Desalination, 219 : 171-178.

Guerrero L. et *Al.*, 2015. Advances In The Biological Removal Of Sulphides From Aqueous Phase In Anaerobic Processes: A Review. Environ.Rev. 24(1), 84–100.

Gueye M., Blin J., Brunschwing C., 2011. Etude De La Syntèse Des Charbons Actifs A Partir De Biomasses Locales Par Activation Chimique Avec H_3PO_4. Journées Scientifiques Du 2ie. Campus 2ie Ouagadougou, 6 Eme Edition 4-8

Gupta A.B., 1997. Thiosphaera Pantotropha: A Sulphur Bacterium Capable Of Simultaneous Heterotrophic Nitrification And Aerobic Denitrification. Enzyme Microb Technol 21, 589–595

Guvenc S. Y. Et *Al.* 2017. Optimization Of Paper Mill Industry Wastewater Treatment By Electrocoagulation And Electro-Fenton Processes Using Response Surface Methodology', Water Sci. Technol. P. Wst2017327. Doi: 10.2166/Wst.2017.327.

Halim A.A, Abdul Aziz H, Johari M.A.M, Ariffin K.S., 2010. Comparison Study Of Ammonia And COD Adsorption On Zeolite, Activated Carbon And Composite Materials In Landfill Leachate Treatment. Desalination, 262 : 31-35.

Hall K.R., Eagleton L.C., Acrivos A., Vermeulon T., 1966. Pore And Soliddiffusion Kinetics In Fixed-Bed Adsorption Under Constant-Pattern Conditions, Ing. Eng. Chem. Fundam, 5, 212-223.

Hameed B.H., 2009. Spent Tea Leaves: A New Non-Conventional And Low-Cost Adsorbent For Removal Of Basic Dye From Aqueous Solutions, J. Hazard. Mater. 161, 753–759

Hashem M.A., Nur-A-Tomal M.S., Bushra S.A., 2016. Oxidation-Coagulation-Filtration Processes For The Reduction Of Sulfide From The Hair Burning Liming Wastewater In Tannery. J. Clean. Produc, 127, 339–342. Available At: Http://Dx.Doi.Org/10.1016/J.Jclepro.2016.03.159.

Hawkins D.M., Eplett W.J.R., 1982. The Cholesky Factorization Of The Inverse Correlation Or Covariance Matrix In Multiple Regression. Technometrics, 24, 191-198

Haydar S, Aziz JA. 2007. Characterization And Treatability Studies Of Tannery Wastewater Using Chemically Enhanced Primary Treatment (CEPT): A Case Study Of Saddiq Leather Works. J. Hazard. Mater. 163(2–3), 1076–1083,

Huang T.L., Guo L., Zhang H.H., Su, J.F., Wen G., Zhang K., 2015. Nitrogen-Removal Efficiency Of A Novel Aerobic Denitrifying Bacterium, Pseudomonas Stutzeri Strain ZF31, Isolated From A Drinking-Water Reservoir. Bioresour. Technol.196, 209–216. [Crossref]

IPPC, 2013. Tanning Of Hides And Skins,

Iqbal M. et *Al.* 2016. Response Surface Methodology Application In Optimization Of Cadmium Adsorption By Shoe Waste: A Good Option Of Waste Mitigation By Waste, Ecol. Eng. 88, 265–275. Doi: 10.1016/J.Ecoleng.2015.12.041.

Islam M., 2016. Disease And Health Status Of Tannery Workers Of Bangladesh. , (June). Available At: Http://Dspace.Ewubd.Edu/Handle/123456789/1992.

Jacques R.A., Limaa E.C., Dias S.L.P., Mazzocato A.C., Pavan F.A., 2007. Yellowpassionfruit Shell As Biosorbent To Remove Cr(III) And Pb(II) From Aqueous Solution, Sep. Purif. Technol. (57) 193–198.

Jahan M.A.A., Akhtar N., Khan N.M.S., Roy C.K., Islam R., Et *Al.*, 2014. Characterization Of Tannery Wastewater And Its Treatment By Aquatic Macrophytes And Algae. Bangladesh J. Sci. Ind. Res. 49(4), 233-242, 2014

Ji B., Yang K., Zhu L., Jiang Y., Wang H., Zhou, J., Et *Al.*, 2015. Aerobic Denitrification: A Review Of Important Advances Of The Last 30 Years. Biotechnol. Bioprocess Eng. 20, 643-651. DOI 10.1007/S12257-015-0009-0

Jin R. et *Al.*, 2012. The Effect Of Sulfide Inhibition On The ANAMMOX Process. Water Res. 47(3), Pp.1459–1469.Available At: Http://Dx.Doi.Org/10.1016/J.Watres.2012.12.018.

Jobby R., Jha P., Yadav A-K, Desai N., 2018, Biosorption And Biotransformation Of Hexavalent Chromium [Cr(VI)]: A Comprehensive Review: Chemosphere, 207, 255-266 Https://Doi.Org/10.1016/J.Chemosphere.2018.05.050.

Johir M.A.H., Pradhan M., Loganathan P., Kandasamy J., Vigneswaran S., 2016. Phosphate Adsorption From Wastewater Using Zirconium (IV) Hydroxide: Kinetics, Thermodynamics And Membrane Filtration Adsorption Hybrid System Studies. J. Environ. Manage. 167 : 167-174.

Joo H.S., Hirai M., Shoda M., 2006. Piggery Wastewater Treatment Usingalcaligenes Faecalis Strain No. 4 With Heterotrophic Nitrification And Aerobic Denitrification. Water Res. 40, 3029–3036.

Joo, H.S, Hirai, M., Shoda, M., 2007. Improvement In Ammonium Removal Efficiency In Wastewater Treatment By Mixed Culture Of Alcaligenes Faecalisno. 4 And L1. J Biosci Bioeng. 103:66–73

Junaid M. et *Al.*, 2017. Potential Health Risk Of Heavy Metals In The Leather Manufacturing Industries In Sialkot, Pakistan. Sci. Rep.7(1), 1–13. Available At: Http://Dx.Doi.Org/10.1038/S41598-017-09075-7.

Kalra S.S., Mohan S., Sinha A, Singh G., 2011. Advanced Oxidation Processes For Treatment Of Textile And Dye Wastewater : A Review. 2nd Int. Conference On Environmental Science And Development, 4 : 271-275.

Kanawade S.M, 2014. Treatment On Dye Industrial Wastewater By Using Adsorption. Int. J. Chem. Mater. Sci. 2(3), 059-067, September, 2014

Kang. S., Lee J., Kima K.., 2007). Biosorption Of Cr(III) And Cr(VI) Onto The Cell Surface Of Pseudomonas Aeruginosa, Biochem. Eng. J. (36) 54–58.

Kashyap D.R., Dadhich K.S., Sharma S.K., 2003. Biomethanation Under Psychrophilic Conditions: A Review. Bioresour. Technol. 87:147-153

Khatoon J., 2012. Treatnent Of Tannery Wastewater Using Activated Sludge Process,

Khin T., Annachhatre A.P., 2004. Novel Microbial Nitrogen Removal Processes. Biotechnol. Adv. 22, 519–532.

Kim I-S., Ekpeghere K., Ha S-Y., Kim S-H., Et *Al.*, 2013. An Eco-Friendly Treatment Of Tannery Wastewater Using Bioaugmentation With A Novel Microbial Consortium. J. Environ. Sci. Health. 48, 1732–173

Kim J.K., Park K.J., Cho K.S., Nam S.W., Park T.J., Bajpai R., 2005. Aerobic Nitrification–Denitrification By Heterotrophic Bacillus Strains. Bioresour Technol. 96, 1897–1906. Http://Dx.Doi.Org/10.1016/J.Biortech.2005.01.040.

Kim M., Jeong S., Yoon S.J., Cho S.J., Kim Y.H., Kim M.J., Ryu E.Y., Lee S., 2008. Aerobic Denitrification Ofpseudomonas Putidaad-21 At Different C/N Ratios. J. Biosci. Bioeng. 106, 498–502.

Koçer O., Acemioğlu B., 2016. Adsorption Of Basic Green 4 From Aqueous Solution By Olive Pomace And Commercial Activated Carbon: Process Design, Isotherm, Kinetic And Thermodynamic Studies', Desalination Water Treat. 57(35), 16653–16669. Doi: 10.1080/19443994.2015.1080194.

Kotas J., Stasicka Z., 2000. Chromium Occurrence In The Environment And Methods Of Its Speciation. Environ Pollut. 107, 263–283.

Krishnakumar B.Ã. et *Al.*, 2005. Treatment Of Sulphide Containing Wastewater With Sulphur Recovery In A Novel Reverse Fluidized Loop Reactor (RFLR). Water Res. 39(01), Pp.639–647.

Krou N.J., 2010. Etude Expérimentale Et Modélisation D'un Procédé Séquentiel AD-OX D'élimination De Polluants Organiques, Thèse en chimie, Algérie.

Kumar S.R., Pandey A., Sachin T., 2008. Occupational Health Risks Among The Workers Employed In Leather Tanneries At Kanpur. Indian J. Occup. Environ. Med. 12(3), Pp.132–135.

Kuppusamy R., Shreedevi D. K., 2011. Studies On Feasibility Of Reverse Osmosis (Membrane) Technology For Treatment Of Tannery Wastewater. J. Environ. Protect. 2011, 2, 37-46

Kushwaha A.K., Gupta N., Chattopadhyaya M.C., 2011. Removal Of Cationic Methylene Blue And Malachite Green Dyes From Aqueous Solution By Waste Materials Of Daucus Carota. J. Saudi Chem. Soc.

Lagier T., François V., Parlanti E., Lamotte M., Feuillade G And Matejka G., 2000. Comparative Characteristics Of Humic Substances And Dissolved Organic Carbon Of A Sanitary Landfill Leachate. Proceedings IHSS, Tenth International Meeting Of The International Humic Substances Society, Toulouse, 529-532.

Laidi O., 2017. Optimisation Du Traitement Des Effluents De Dinanderie Par Le Réacteur Séquentiel Discontinu Et

Par Filtration Sur Colonnes Garnies Avec Des Supports Inertes Et Vivants, Thèse En Biologie, Faculté Des Sciences Dhar El Mahraz De Fès, Maroc.

Laidi O, Merzouki M, El Karrach K, Benlemlih M., 2015. Brassware wastewater treatment optimization in the city of Fez with sequencing batch reactor using activated sludge. JMES 6(6) 1562-1569.

Langård S., Costa M., 2007. Chromium , CHAPTER 33, Handbook On The Toxicology Of Metals 4E Http://Dx.Doi.Org/10.1016/B978-0-444-59453-2.00033-0

Lefebvre O., Habouzit F., Bru V., Delgenes J.P., Godon J.J., Moletta R., 2004. Treatment of hypersaline industrial wastewater by a microbial consortium in a sequencing batch reactor, Environ. Technol. 25, 543-553.

Lefebvre O., Vasudevan N., Torrijos M., Thanasekaran, M., Moletta R., 2005. Halophilic Biological Treatment Of Tannery Soak Liquor In A Sequencing Batch Reactor. Water Res. 39(8), 1471-1480

Leta S., Assefa F., Gumaelius L., Dalhammarg., 2004. Biological Nitrogen And Organic Matter Removal From Tannery Wastewater In Pilot Plant Operations In Ethiopia, Appl. Microbiol. Biotechnol. 66, 333–9.

Louarrat M. et *Al.*, 2018. Removal Of Chromium Cr(Vi) Of Tanning Effluent With Activated Carbon From Tannery Solid Wastes. Am. J. Phys. Chem. 6(6), 2327–2449.

Löwenberg, J. et *Al.*, 2015. Comparison Of Pre-Treatment Technologies Towards Improving Reverse Osmosis Desalination Of Cooling Tower Blow Down, Desalination. 357,140–149. Doi: 10.1016/J.Desal.2014.11.018.

Maazouzi A., Ketteb A., Badri A., 2007. Etude De Procédés De Filtration Sur Sable De La Région De Bachar En Prétraitement De L'eau Potable, 2007, Desalination. 358-368

Maleki A., Erfan M.B.K, Mohammadi A-S, Ebrahimi R., 2007. Application Of Commercial Powdered Activated Carbon For Adsorption Of Carbolic Acid In Aqueous Solution, PJBS, 10(14) 2348-2352,

Malik P. K., 2004. Dye Removal From Wastewater Using Activated Carbon Developed From Sawdust: Adsorption Equilibrium And Kinetics, J. Hazard. Mater.113(1–3), 81–88. Doi: 10.1016/J.Jhazmat.2004.05.022.

Malwade, K. et *Al.* 2016. Adsorption Of Hexavalent Chromium Onto Activated Carbon Derived From Leucaena Leucocephala Waste Sawdust: Kinetics, Equilibrium And Thermodynamics, Int. J. Environ. Sci. Technol. 13(9), 2107–2116. Doi: 10.1007/S13762-016-1042-Z.

Mamamta T., Tamama H.A., A., 1994. Evaluation Of Chemicals To Control The Generation Of Malodorous Hydrogen Sulfide In Waste Water. War Res. 28(12), Pp.2545–2552.

Mannucci A. et *Al.*, 2010. Anaerobic Treatment Of Vegetable Tannery Wastewaters: A Review. Desalination, 264(1–2), 1–8. Available At: Http://Dx.Doi.Org/10.1016/J.Desal.2010.07.021.

Megharaj M., Ramakrishnan B., Venkateswarlu K., Sethunathan N., Naidu R., 2011. Bioremediation Approaches For Organic Pollutants: A Critical Perspective. Environ Int. 37, 1362–1375.

Mekonnen A., Leta S., Njau K.N., 2016. Co-Digestion Of Tannery Wastewater And Phragmites Karka Using A Laboratory Scale Anaerobic Sequencing Batch Reactor (ASBR). New York Sci. J. 9(1)

Ménesguen A., Desmit X., Dulière V., Lacroix G., Thouvenin B., Thieu V., Et Al., 2018. How To AVOID Eutrophication In Coastal Seas? A New Approach To Derive River-Specific Combined Nitrate And Phosphate Maximum Concentrations. Sci. Total Enviro. 628-629, 400-414. Doi:10.10/J.Scitotenv.2018.02.025

Merimi I., Oudda H., El Ouadi Y., El Hajjaji F., Hammouti B., 2017. Characterization Of The Quality Of The Polluting Load Of An Industrial Zone. J. Chem. Pharm. Res. 9(4), 165-170.

Merzouki M., 2001. Déphosphoration Anoxique D'effluents Par Voie Biologique : Optimisation Et Mise En Œuvre D'un Procédé Intégré De Dépollution Azotée Et Phosphorée. Thèse D'état en Biologie.

Metcalf E., 1991. Wastewater Engineering, Treatement/ Disposal/Reuse (3rd Ed.) Montreal: Mcgraw-Hill Book Company, 1334p.

Mezohegyia G., Erjavecab B., Kaplana R., Pintarab A., 2013. Removal Of Bisphenol A And Its Oxidation Products From Aqueous Solutions By Sequential Catalytic Wet Air Oxidation And Biodegradation. Ind. Eng Chem, 52 (26) 9301–9307.

Midha V., Dey A., 2008. Biological Treatment Of Tannery Wastewater For Sulfide Removal. Int. J. Chem. Sci, 6(2), 472–486.

Miller D.J, Kasemset S, Paul D.R, Freeman B.D. 2014. Comparison Of Membrane Fouling At Constant Flux And Constant Transmembrane Pressure Conditions. J. Membr. Sci. 454 : 505–515

Min K.S., Yu J.J., Kim Y.J., Yun Z., 2004. Removal Of Ammonium From Tannery Wastewater By Electrochemical Treatment, J. Environ. Sci. Health, 39, 1867–79.

Ming H., Shujuan Z., Bingcai P., Wei Z., Lu L., Quanxing Z., 2012. Heavy Metal Removal From Water/Wastewater By Nanosized Metal Oxides: A Review. J. Hazard. Mater, 211–212 : 317-331.

Ministère Délèguè Auprès Du Ministère De l'Energie, Des Mines, De l'Eau Et De l'Environnement, 2014. Etat De La Qualité Des Ressources En Eau Au Maroc. Available At:Http://Www.Water.Gov.Ma/Wp-Content/Uploads/2016/01/4.3.2.Evaluation-Qualite---De-Leau.Pdf.

Ministère De L'intérieur, 2017. Secteur Des Déchets Au Maroc

Moletta R., Torrijos M., 1990. Traitement Des Effluents De La Filière Laitière'', Technique De L'ingénieur, F1 501, Pp. 1-21, Paris-France,

Mosinger, M., Fiorentini, H., 1954. Arch. Mal. Prof. Méd. Trav. Sécur. Soc. 15, 187–199

Mwinyikione M., 2010. Main Pollutants And Environmental Impacts Of The Tanning Industry. In Ecotoxicological Diagnosis In The Tanning Industry. 17–35.

Muhammad N., 2012. Physical And Mental Health Of Tannery Workers And Residential People Of Hazaribag Area In Dhaka City.

Mutamim N.S.A. et *Al.*, 2012. Application Of Membrane Bioreactor Technology In Treating High Strength Industrial Wastewater: A Performance Review. Desalination, 305, 1–11.

Nandi B.K, Goswami A., Purkait M.K., 2009. Adsorption Characteristics Of Brilliant Green Dye On Kaolin, J. Hazard. Mater. 161, 387-395.

Naumczyk J., Rusiniak M., 2005. Physicochemical And Chemical Purification Of Tannery Wastewaters Technical University Of Warsaw, Faculty Of Environmental Engineering, Nowowiejska 20, 00-653 Warsaw, Poland

Naushad M., 2018. A New Generation Material Graphene: Applications In Water Technology. Springer International Publishing. Available At: Http://Dx.Doi.Org/10.1007/978-3-319-75484-0_2.

Nielsen A.H. et *Al.*, 2005. Sulfide-Iron Interactions In Domestic Wastewater From A Gravity Sewer. Water Res. 39(12), 2747–2755.

Nizar A., 2006. Réduction Electrochimique Des Ions Nitrate Et Nitrite Sur Electrode De Cuivre, En Milieu Neutre : Apport A La Compréhension Du Mécanisme Réactionnel . Thése De Doctorat De L'université Pierre Et Marie Curie De Paris.

Obaidullah S., Mahmood *Al.*, 2008. Chemical Treatment Options For Tannery Wastewater, ICChE2008, 29-30.

Omor A., Rais Z., El Rhazi K., Merzouki M., ElKarrach K., Elallaoui N., Taleb M., 2017. Optimization Of The Method Wastewater Treatment Of Unit Bovine Hides's Unhairing Liming , JMES, 8(4), 1235-1246

OMS, 1989. L'utilisation Des Eaux Usées En Agricultures Et En Aquaculture : Recommandation A Visées Sanitaires. Rapp.Tech

OMS., 2003. Hydrogen Sulfide: Human Health Aspects. Concise International Chemical Assessment. Document 53. Geneva :

OMS, 2015. Rapport Sur La Santé Dans Le Monde. Available At: Https://Www.Who.Int/Whr/Previous/Fr/.

Osciz, 1982. Adsorption. Ed. Ellis Horwood Limited, John Whiley And Sons.

Oturan N., Hullebusch E.D.V., Zhang H., Mazeas L., Budzinski H., Menach K.L.L., Oturan M.A., 2015, Occurrence And Removal Of Organic Micropollutants In Landfill Leachates Treated By Electrochemical Advanced Oxidation Processes. Environ. Sci. Technol. 49 (20) 12187–12196.

Padaki, M. Et *Al.*, 2015. Membrane Technology Enhancement In Oil-Water Separation. A Review, Desalination. 357, 197–207. Doi: 10.1016/J.Desal.2014.11.023.

Pala A.,Tokat E., 2002. Color Removal From Cotton Textile Industry Wastewater In An Activated Sludge System With Various Additives. Water Res. 36 (11) 2920-2925.

Pan, H. et *Al.*, 2016. Preparation And Characterization Of Activated Carbons From Bamboo Sawdust And Its Application For CH 4 Selectivity Adsorption From A CH_4/N_2 System', 2–10. Doi: 10.1021/Acs.Energyfuels.6b02232.

Patil P.G., Kulkarni G., Smt. S. V. Kore , M. Tech., Shri. V. S.Kore., 2013. Aerobic Sequencing Batch Reactor For Wastewater Treatment: A Review. IJERT, 2(10)

Patnukao P., Kongsuwan A. Pavasant P., 2008. Batch Studies Of Adsorption Of Copper And Lead On Activated Carbon From Eucalyptus Camaldulensis Dehn. Bark, J. Environ. Sci 20(9),1028–1034. Doi: 10.1016/S1001-0742(08)62145-2.

Patureau D., Helloin E., Rustrain E., Bouchez T., Delgenes J.P., Moletta R., 2001. Combined Phosphate And Nitrogen Removal In A Sequencing Batch Reactor Using The Aerobic Denitrifier, Microvirgula Aerodenitrificans. Water Res. 35, 189–197.

Payaa J., Monzo J. et *Al.*, 2000. Mechanical Treatment Of Fly Ashes Part IV. Strength Development Of Ground Fly Ash-Cement Mortars Cured At Different Temperatures, Cement And Concrete Research.

Poon C.S., Lam L. et *Al.*, 2000. A Study On High Strength Concrete Prepared With Large Volumes Of Low Calcium Fly Ash. Cement And Concrete Research.

Qiu W., Zheng Y., 2009. Removal Of Lead, Copper, Nickel, Cobalt, And Zinc From Water By A Cancrinite type Zeolite Synthetized From Fly Ash. Chem. Eng. J. 145: 483 -488.

Radjenović J., Matošić M., Mijatović I., Petrović M., Barceló D., 2008. Membrane Bioreactor (MBR) As An Advanced Wastewater Treatment Technology, Hdb Env Chem. 5, Part S/2 37–101 DOI 10.1007/698_5_093

Rahman M., 2013. Disease And Health Condition Of Tannery Workers , Fish Sellers , Mechanic Workers And Cleaners In Different Areas Of Dhaka City .

Rahman Z., Singh V.P., 2014. Cr(VI) Reduction By Enterobacter Sp. DU17 Isolated From The Tannery Waste Dump Site And Characterization Of The Bacterium And The Cr(VI) Reductase . Int. Biodeterior. Biodegradation. 9, 97-103/ Http://Dx.Doi.Org/10.1016/J.Ibiod.2014.03.015.

Ram B., Bajpai P.K., Parwana H.K., 1999. Kinetics Of Chrome-Tannery Effluent Treatment By The Activated Sludge System. Process Biochem. 35, 255–65.

Rao N.N., Somasekhar K.M., Kaul S.N., Szpyrkoicz L., 2001. Electrochemical Oxidation Of Tannery Wastewater, J. Chem. Technol. Biotechnol. 76, 1124–31.

Rath, P. 2014. Optimizing Electrocoagulation Process For Treatment Of Biodiesel Wastewater Using Response Surface Method A Project Report Submitted In The Partial Flfillment Of The Requirement For The Degree Of Bachelor Of Technology ' IN Submitted By : Damber Bdr Powrel. National Institute Of Technology, Rourkela Rourkela.

Ravikumar, Y. V. L. et *Al.* 2014. Processing Of Pharmaceutical Effluent Condensate By Nanofiltration And Reverse Osmosis Membrane Techniques', Journal Of The Taiwan Institute Of Chemical Engineers. Taiwan Institute Of Chemical Engineers, 45(1), Pp. 50–56. Doi: 10.1016/J.Jtice.2013.09.021.

Reemste T., Jekel M., 1997. Dissolved Organics In Tannery Wastewaters And Their Alteration By A Combined Anaerobic And Aerobic Treatment. Water Res. 31, 1035–1046.

Regine H.S.F, Volesky V.B., 2000. Biosorption: A Solution To Pollution. Int Microbiol. 3,17–24. PMID: 10963329

REMA, 2012. Sector Specific Environmental Impact Assessment Guidelines For Tannery Projects,

Rene E.R., Kim S.J., Park H.S., 2008. Effect Of COD/N Ratio And Salinity On The Performance Of Sequencing Batch Reactors, Bioresour. Technol, 99, 839–846.

Ridha A., 1998. Contribution Au Développement Des Techniques Economiques D'élimination Du Cuivre, Du Plomb Et De L'argent, Contenus Dans Des Eaux Usées Industrielles, Thèse D'état Faculté Des Sciences De Meknès, Maroc.

Rivard, G., 2011. Cinétique D'adsorption Des Contaminants De L'eau Blanche Sur Les Fines. L'université Du Québec À Trois-Rivières Comme.

Robertson L.A., Kuenen, J.G., 1984. Aerobic Denitrification--Old Wine In New Bottles. Antonie Van Leeuwenhoek 50, 525-544.

Robertson L.A., Van Niel E.W.J., Torremans R.A.M., Kuenen JG, 1988. Simultaneous Nitrification And Denitrification In Aerobic Chemostat Cultures Of Thiosphaera Pantotropha. Appl Environ Microbiol. 54, 2812–2818

Rodier, J., 2009. Analysis Of Water – Fresh Water, Wastewater, Seawater. 9th Edition, Paris, Dunod,

Ruhan A.A., Sabri A., Tuzen M., 2009. Equilibrium, Thermodynamic And Kinetic Studies On Biosorption Of Pb(Ii) And Cd (Ii) From Aqueous Solution By Macrofungus (Lactarius Scrobiculatus) Biomass, Chem., Eng J., 15, 255-261

Sabumon P.C., 2016. Perspectives On Biological Treatment Of Tannery Effluent. Adv Recycling Waste Manag 1: 104. Doi:10.4172/Arwm.1000104

Sahin Y., Ozturk A., 2005. Biosorption Of Chromium (VI) Ions From Aqueous Solution By The Bacterium Bacillus Thuringiensis. Process Biochem. 40,1895–1901 /Doi:10.1016/J.Procbio.2004.07.002.

Şaşmaz S., Karaağaç B., Uyanık N., 2019. Utilization Of Chrome-Tanned Leather Wastes In Natural Rubber And Styrene-Butadiene Rubber Blends. J. Mater. Cycl. Wast. Manage. 21(1), 166–175. Available At: Http://Dx.Doi.Org/10.1007/S10163-018-0775-9.

Scholz W. Lucas M. 2003. Techno-Economic Evaluation Of Membrane Filtration For The Recovery And Re-Use Of Tanning Chemicals. Water Res., 37, 1859-1867. DOI:10.1016/S0043-1354(02)00560-2

Semrany S., 2014. Bioaugmentation Fongique Des Boues Activées : Elimination De La Carbamazépine Persistante Dans L'eau/ Thèse En UNIVERSITÉ DE RENNES- Paris. Ecole Doctorale Sciences De La Matière

Shehadul Islam M, Aryasomayajula A, Selvaganapathy P.R., 2017. A Review On Macroscale And Microscale Cell Lysis Methods. Micromachines , 8, 83.

Shivayogimath C.B., Kurdekar P., 2015. Treatment Of Tannery Effluent Using Electrocoagulation. Int. J. Innov. Res. Sci. Eng. Technol. (An ISO 3297: 2007 Certified Organization) 4(7)

Shrivastava R., Upreti R.K., Seth P.K., Chaturvedi U.C., 2002. The Effects Of Chromium On The Immune System. FEMS Immunol Med Microbiol. 34: 1–7.

Shriwastav A, Sudarsan G, Bose P, Tare V., 2017. A Modified Winkler's Method For Determination Of Dissolved Oxygen Concentration In Water: Dependence Of Method Accuracy On Sample Volume. Measurement,106 : 190-195.

Singh S., Pakshirajan K., Daverey A., 2010. Screening And Optimization Of Media Constituents For Decolourization Of Mordant Blue-9 Dye By Phanerochaete Chrysosporium, Clean Technologies And Environmental Policy, 12(3), 313–323. Doi: 10.1007/S10098-009-0213-8.

Smith A.C., Hussey M.A., 2005. Gram Stain Protocols. American Society For Microbiology.

Snyder E.G., 2016. Elimination Of Odor At Six Major Wastewater Treatment Plant. Water Environ. Federation, 57(10), 1027–1032.

Song Z., William, C.J., 2004. Treatment Of Tannery Wastewater By Chemical Coagulation. Desalination. 164, .249–259.

Srinath T., Verma T., Ramteke P., Garg S.K., 2002. Chromium (VI) Biosorption And Bioaccumulation By Chromate Resistant Bacteria. Chemosphere. 48, 427–435 /PII: S 0 0 4 5 - 6 5 3 5 (0 2) 0 0 0 8 9 – 9.

Stand GLS- Memotec N°19. 2006. La Biodégradabilité Des Effluents Urbains.- L'eau, Notre Seul Métier.

Stéphan J.M., 2016. Les Effets Du Sulfure D'hydrogène Sur La Santé, Rapport D'expertise Réalisé En Août 2016 A La Demande De l'Association Sauvegardons La Qualité De Vie De l'Amandinois

Su J.J., Liu B.Y., Liu C.Y., 2001. Comparison Of Aerobic Denitrification Under High Oxygen Atmosphere Bythiosphaera Pantotrophaatcc 35512 Andpseudomonas Stutzerisu2 Newly Isolated From The Activated Sludge Of A Piggery Wastewater Treatment System. J. Appl. Microbiol. 90, 457–462.

Sun L., Meunier F., 2016. Adsorption : Aspects Théoriques.

Sundara K. et *Al.*, 2010. Performance Evaluation Of Waste Water Treatment Plant. Int. J. Eng. Sci. Technol, 2(12), 7785-7796

Sundarapandiyan S., Chandrasekar R., Ramanaiah B., Krishnan S., Saravanan, P., 2010. Electrochemical Oxidation And Reuse Of Tannery Saline Wastewater, J. Hazard. Mater. 180, 197–203.

Suthanthararajan R, Chitra K, Ravtndranath E Et *Al.*, 2004. Anaerobic Treatment Of Tannery Wastewater With Sulfide Removal And Recovery Of Sulfur From Wastewater And Biogas. J Am Leather Chem As, 99(2): 67–72.

Talouizte H., 2014. Traitement Physique Et Biologique Des Effluents De Textile Des Effluents De Textile De La Ville De Fès Et Evaluation De Leur Effets Génotoxique Et Phytotoxique», Thèse En Biologie, Faculté Des Sciences Dhar El Mahrazde Fès, Maroc

Tchamango S., Kamdoum O., Donfack D., Babale D., Ngameni E., 2016. Comparison Of Electrocoagulation And Chemical Coagulation In The Treatment Of Artisanal Tannery Effluents, NIJOTECH, 35(1), 219 – 225

Third K.A., Gibbs B., Newland M., Cord-Ruwisch R., 2005. Long-Term Aeration Management For Improved N-Removal Via SND In A Sequencing Batch Reactor. Water Res. 39, 3523–3530.

Tiglyene S., Jaouad A., Mandi L., 2008. Mobilité Et Spéciation Du Chrome Dans Un Système A Phragmites Australis De Traitement Des Eaux Usées De Tanneries , J. Water Sci. 21(1), 1-16http://Id.Erudit.Org/Iderudit/017927ar

Tijjani M.B., 2014. Impact Of Tannery Effluents On The Quality Of Environmental Samples And Bioremediation Potentials Of Microbial Isolates. Thèse en biologie, Université Ahmadu Bello, Nigeria.

Torrijos M., Gsell B., Moletta R., 1998. Application D'un Procédé SBR Anaérobie Et Aérobie Au Traitement Carboné Et Azoté Du Lisier, L'Eau, l'Industrie Et Les Nuisances, 212, 56-59

Trachi, M. et *Al.*, 2014. Préparation Et Caractérisation D'un Charbon Actif A Partir De La Coquille D'amande (Prunus Amygdalus) Amére, Biotechnology, Agronomy And Society And Environment, 18(4), P492–502.

Tripathi M. et *Al.*, 2018. Toxicity Concerns Of Hexavalent Chromium From Tannery Waste. J. Biotechnol. Bioeng. 2(2), 40–44.

Trouvé A., Gener I.B., Valange S., Bonne M., Mignard S., 2012. Tuning The Hydrophobicity Of Mesoporous Silica Materials For The Adsorption Of Organic Pollutant In Aqueous Solution. J. Hazard. Mater. 201-202 : 107-114.

Troyes C.C.I., 2002. Eaux Usées Et L'assainissement-Les Traitements Adaptes. Rapport, 31p.

Tsuneda S., Ohno T., Soejima K., Hirata A., 2006. Simultaneous Nitrogen And Phosphorus Removal Using Denitrifying Phosphate-Accumulating Organisms In A Sequencing Batch Reactor, Biochem. Eng. J. 27. 191-196.

Vallero M.V.G., Hulshoff Pol L.W., Lettinga G., Lens P.N.L., 2003. Effect Of Nacl On Thermophilic (55 °C) Methanol Degradation In Sulfate Reducing Granular Sludge Reactors. Water Res. 37(10), 2269–2280.

Van Der Merwe D., 2018. Respiratory Toxicity Third Edit., Elsevier Inc. Available At: Http://Dx.Doi.Org/10.1016/B978-0-12-811410-0.00013-1.

Veeken A.H.M., Akoto L., Hulshoff P.L.W., Weijma J., 2003. Control Of The Sulfide Concentration For Optimal Zinc Sulfide Precipitation In A Continuously Stirred Tank Reactor. Water Res, 37 (15), 3709-3717

Verstrae W., Alexande M., 1972. Heterotrophic Nitrification By Arthrobacter Sp. J.Bacteriol. 110, 955-959.

Vincent J.B., Neggers Y., Mcclung J., 2018. Roles Of Chromium(III), Vanadium, Iron, And Zinc In Sports Nutrition Second Edi., Elsevier Inc. Available At: Https://Doi.Org/10.1016/B978-0-12-813922-6.00056-4.

Volesky V.B., 1990. Biosorption Of Heavy Metals. Boca Raton, FL: CRC Press,

Wan C.L., Yang X., Lee D.J., Du M.A., Wan F., Chen C., 2011. Aerobic Denitrification By Novel Isolated Strain Using NO2–N As Nitrogen Source. Bioresour. Technol. 102, 7244–7248.

Widdel F., 1988. Microbiology And Ecology Of Sulphate And Sulphur Reducing Bacteria. In: Zehnder AJB (Eds.) Biology Of Anaerobic Microorganisms. Wiley & Sons, New York, USA, 469-586.

Wilderer P., Irvine R., Goronszy M., 2001. Sequencing Batch Reactor Technology,IWA Scientific And Technical Report N°10, International Water Association. London

Witherspoon J., Allen E., Quigley C., 2004. Modelling To Assist In Wastewater Collection System Odour And Corrosion Potential Evaluations. Water Sci. Technol. 50(4),177–183.

Yang X.P., Wang S.M., Zhang D.M., Zhou L., 2011. Isolation And Nitrogen Removal Characteristics Of Heterotrophic Aerobic Year Nitrifying-Denitrifying Bacterium, Bacillus Subtilis A1. Bioresour. Technol. 102, 854-862. Doi:10.1016/J.Biortech.2010.09.007

Yahiaoui N., 2012. Etude De L'adsorption Des Composés Phénoliques Des Margines D'olives Sur Carbonate De Calcium, Hydroxyhapatite Et Charbon Actif, Thèse De Doctorat .

Zhang L., Yuan, Z., 2009. Inhibition Of Sulfate-Reducing And Methanogenic Activities Of Anaerobic Sewer Biofilms By Ferric Iron Dosing. , 43, 4123–4132.

Zhang Q.L., Ying L., Ai G.M., Miao LL., Zheng H.Y., Liu Z.P., 2012. The Characteristics Of A Novel Heterotrophic Nitrification-Aerobic Denitrification Bacterium, Bacillus Methylotrophicus Strain L7. Bioresour Technol. 108, 35-44. Doi:10.1016/J.Biortech.2011.12.139

Zhang W., Yan C., Shen J., Wei R., Gao Y., Miao A., Xiao L., Yang L., 2019. Characterization Of Aerobic Denitrifying Bacterium Pseudomonas Mendocina Strain GL6 And Its Potential Application In Wastewater Treatment Plant Effluent. Int. J. Environ. Res. Public Health , 16, 364; Doi:10.3390/Ijerph1603036.

Zhang, Y. et *Al.*, 2014. Effects Of Modified Fly Ash On Mercury Adsorption Ability In An Entrained-Flow Reactor, FUEL. Elsevier Ltd, 128, 274–280. Doi: 10.1016/J.Fuel.2014.03.009.

Zhao B., He Y.L., Hughes J., Zhang X.F., 2010. Heterotrophic Nitrogen Removal By A Newly Isolated Acinetobacter Calcoaceticus HNR. Bioresour. Technol. 101, 5194–5200.

Zhu L., Ding W., Feng L.J., Kong Y., Xu J., Xu X.Y., 2012. Isolation Of Aerobics Denitrifiers And Characterization For Their Potential Application In The Bioremediation Of Oligotrophic Ecosystem. Bioresour. Technol. 108, 1-7. Doi: 10.1016/J.Biortech.2011.12.33

Annexes

Annexe 1 : Normes Marocaines de rejet

Norme de rejet publiée en 2013

Tableau annexé à l'arrêté conjoint du ministre de l'intérieur, du ministre de l'énergie, des mines, de l'eau et de l'environnement, du ministre de l'industrie, du commerce et des nouvelles technologies et du ministre de l'artisanat n° 2942-13 du 1er hija 1434 (7 octobre 2013) fixant les valeurs limites générales de rejet dans les eaux superficielles ou souterraines

Paramètres	Valeurs limites générales de rejet dans les eaux superficielles ou souterraines.
Température (°C)	30
pH	5.5-8.5
MES (mg/l)	30
Azote kjeldhal (mg N/l)	40
Phosphore total (mg P/l)	2
DCO (mg O_2/l)	120
DBO_5 (mg O_2/l)	40
Chlore actif (Cl_2) (mg/l)	1
Dioxyde de chlore (ClO_2) (mg/l)	0.05
Aluminium (Al) (mg/l)	10
Détergents (anionique, cationique et ionique) (mg/l)	2
Conductivité électrique (µS/cm)	2700
Salmonelles/5000 ml	Absence
Vibrions cholériques/5000 ml	Absence
Cyanures libres (CN^-) (mg/l)	0.1
Sulfates (SO_4^{2-}) mg/l	500
Sulfures libres (S^{2-}) (mg/l)	0.5
Fluorures (F^-) (mg/l)	3
Indice de Phénols (mg/l)	0.5
Hydrocarbures par Infra-rouge (mg/l)	20
Huiles et graisses (mg/l)	20
Antimoine (Sb) (mg/l)	0.1
Argent (Ag) (mg/l)	0.05
Arsenic (As) (mg/l)	0.05
Baryum (Ba) (mg/l)	0.5
Cadmium (Cd) (mg/l)	0.2
Cobalt (Co) (mg/l)	0.1
Cuivre total (Cu) (mg/l)	3
Mercure total (Hg) (mg/l)	0.01
Plomb total (Pb) (mg/l)	1
Chrome total (Cr) (mg/l)	0.5
Chrome hexavalent (Cr^{6+}) (mg/l)	0.1
Etain total (Sn) (mg/l)	2
Manganese (Mn) (mg/l)	1
Nickel total (Ni) (mg/l)	5
Sélénium (Se) (mg/l)	0.05
Zinc total (Zn) (mg/l)	5
Fer (Fe) (mg/l)	5
AOX	5

DCO : demande chimique en oxygène ; **MES** : matières en suspension ;
DBO5 : demande biochimique en oxygène durant cinq (5) jours ;
AOX : composés organo-halogénés adsorbables sur charbon actif.

Le texte en langue arabe a été publié dans l'édition générale du « Bulletin officiel » n° 6199 du 22 hija 1434 (28 octobre 2013).

Norme de rejet publiée en 2018

قرار مشترك لوزير الداخلية ووزير الصناعة والاستثمار والتجارة والاقتصاد الرقمي ووزير التجهيز والنقل واللوجيستيك والماء ووزير الطاقة والمعادن والتنمية المستدامة ووزير السياحة والنقل الجوي والصناعة التقليدية والاقتصاد الاجتماعي رقم 3286.17 صادر في 13 من ذي الحجة 1438 (4 سبتمبر 2017) بتغيير القرار المشترك رقم 2942.13 الصادر في فاتح ذي الحجة 1434 (7 أكتوبر 2013) بتعيين الحدود القصوى العامة للصب في المياه السطحية أو الجوفية.

البراميترات	الحدود القصوى العامة للصب في المياه السطحية أو الجوفية
Température (°C)	30
pH	5.5-9.5
MES (mg/l)	100
Azote kjeldhal (mg /l)	40
Phosphore total (mg /l)	15
DCO (mg O_2/l)	500
DBO_5 (mg O_2/l)	100
Chlore actif (Cl_2) (mg/l)	0.2
Dioxyde de chlore (ClO_2) (mg/l)	0.05
Aluminium (Al) (mg/l)	10
Détergents (anionique, cationique et ionique) (mg/l)	3
Conductivité électrique (µS/cm)	2700
Salmonelles/5000 ml	Absence
Vibrions cholériques/5000 ml	Absence
Cyanures libres (CN^-) (mg/l)	0.5
Sulfates (SO_4^{2-}) mg/l	600
Sulfures libres (S^{2-}) (mg/l)	1
Fluorures (F^-) (mg/l)	20
Indice de Phénols (mg/l)	0.5
Hydrocarbures par Infra-rouge (mg/l)	15
Huiles et graisses (mg/l)	30
Antimoine (Sb) (mg/l)	0.3
Argent (Ag) (mg/l)	0.1
Arsenic (As) (mg/l)	0.1
Baryum (Ba) (mg/l)	1
Cadmium (Cd) (mg/l)	0.25
Cobalt (Co) (mg/l)	0.5
Cuivre total (Cu) (mg/l)	2
Mercure total (Hg) (mg/l)	0.05
Plomb total (Pb) (mg/l)	1
Chrome total (Cr) (mg/l)	2
Chrome hexavalent (Cr^{6+}) (mg/l)	0.2
Etain total (Sn) (mg/l)	2.5
Manganese (Mn) (mg/l)	2
Nickel total (Ni) (mg/l)	5
Sélénium (Se) (mg/l)	0.1
Zinc total (Zn) (mg/l)	5
Fer (Fe) (mg/l)	5
AOX(mg/l)	5

DCO : demande chinique en oxygéne Matières En Suspension

MES = Matières En Suspension

DBO5 = Demande Biothimique en oxygène durant cinq (5) jours

AOX = Composés organo-halogénés adsorbables sur charbon actif

Annexe 2 : Forme FASTA des gènes des souches épuratrices

>K1 : ***Bacillus sp.***

GTCGGTCTCGCTAGGTACGTCAGGTGCGAGCAGTTACTCTCGCACTTGTTCTTCCCTAAC
AACAGAGCTTTACGATCCGAAAACCTTCATCACTCACGCGGCGTTGCTCCGTCAGACTTT
CGTCCATTGCGGAAGATTCCCTACTGCTGCCTCCCGTAGGAGTCTGGGCCGTGTCTCAGT
CCCAGTGTGGCCGATCACCCTCTCAGGTCGGCTACGCATCGTCGCCTTGGTGAGCCATTA
CCCCACCAACTAGCTAATGCGCCGCGGGTCCATCTGTAAGTGACAGCCGAAACCGTCTTT
CATCCTTGAACCATGCGGTTCAAGGAACTATCCGGTATTAGCTCCGGTTTCCCGGAGTTA
TCCCAGTCTTACAGGCAGGTTACCCACGTGTTACTCACCCGTCCGCCGCTAACATCCGGG
AGCAAGCTCCCTTCTGTCCGCTCGACTTGCATGTATTAGGCACGCCGCCAGCGTTCGTCC
TGAGCCAGGATCAAACTCTA

>K2 : ***Enterobacter aerogenes***

GGTCGGGGCTCTCTGCGATACGTCAATCACTCAGGTTATTACCTTATCGCCTTCCTCCTC
GCTGAAGTACTTTACAACCCGAAGGCCTTCTTCATACACGCGGCATGGCTGCATCAGGCT
TGCGCCCATTGTGCAATATTCCCCACTGCTGCCTCCCGTAGGAGTCTGGACCGTGTCTCA
GTTCCAGTGTGGCTGGTCATCCTCTCAGACCAGCTAGGGATCGTCGCCTAGGTGAGCCAT
TACCCCACCTACTAGCTAATCCCATCTGGGCACATCTGATGGCATGAGGCCCGAAGGTCC
CCCACTTTGGTCTTGCGACGTTATGCGGTATTAGCTACCGTTTCCAGTAGTTATCCCCCT
CCATCAGGCAGTTTCCCAGACATTACTCACCCGTCCGCCGCTCGTCACCCGAGAGCAAGC
TCTCTGTGCTACCGCTCGACTTGCATGTGTTAGGCCTGCCGCCAGCGTTCAATCTGAGCC
AGGATTCAAAACTCTATA

>K3 : ***Bacillus pumilus***

CTGGGTCTCGCTAGTACGTCAGGTGCGAGCAGTTACTCTCGCACTTGTTCTTCCCTAACA
ACAGAGCTTTACGATCCGAAAACCTTCATCACTCACGCGGCGTTGCTCCGTCAGACTTTC
GTCCATTGCGGAAGATTCCCTACTGCTGCCTCCCGTAGGAGTCTGGGCCGTGTCTCAGTC
CCAGTGTGGCCGATCACCCTCTCAGGTCGGCTACGCATCGTCGCCTTGGTGAGCCATTAC
CCCACCAACTAGCTAATGCGCCGCGGGTCCATCTGTAAGTGACAGCCGAAACCGTCTTTC
ATCCTTGAACCATGCGGTTCAAGGAACTATCCGGTATTAGCTCCGGTTTCCCGGAGTTAT
CCCAGTCTTACAGGCAGGTTACCCACGTGTTACTCACCCGTCCGCCGCTAACATCCGGGA
GCAAGCTCCCTTCTGTCCGCTCGACTTGCATGTATTAGGCACGCCGCCAGCGTTCGTCCT
GAGCCAGGATTCAAACTCT

Annexe 3 : Forme FASTA des gènes des bactéries dénitrifiantes

>S1: ***Bacillus pumilus***

GTTGGACTCTGCTAGTACGTCAGTGCGAGCAGTTACTCTCGCACTTGTTCTTCCCTAACA
ACAGAGCTTTACGATCCGAAAACCTTCATCACTCACGCGGCGTTGCTCCGTCAGACTTTC
GTCCATTGCGGAAGATTCCCTACTGCTGCCTCCCGTAGGAGTCTGGGCCGTGTCTCAGTC
CCAGTGTGGCCGATCACCCTCTCAGGTCGGCTACGCATCGTCGCCTTGGTGAGCCATTAC
CCCACCAACTAGCTAATGCGCCGCGGGTCCATCTGTAAGTGACAGCCGAAACCGTCTTTC
ATCCTTGAACCATGCGGTTCAAGGAACTATCCGGTATTAGCTCCGGTTTCCCGGAGTTAT
CCCAGTCTTACAGGCAGGTTACCCACGTGTTACTCACCCGTCCGCCGCTAACATCCGGGA
GCAAGCTCCCTTCTGTCCGCTCGACTTGCATGTATTAGGCACGCCGCCAGCGTTCGTCCT
GAGCCAGGATTCAAACTCTA

>S2: ***Streptomyces lusitanus***

GACCGGGCCTCTCGCAGTACGTCACTTTCGCTTCTTCCTGCTGAAGAGGTTTACAACCCG
AAGGCCGTCATCCCTCACGCGGCGTCGCTGCATCAGGCTTTCGCCCATTGTGCAATATTC
CCCACTGCTGCCTCCCGTAGGAGTCTGGGCCGTGTCTCAGTCCCAGTGTGGCCGGTCGCC
CTCTCAGGCCGGCTACCCGTCGTCGCCTTGGTGAGCCATTACCTCACCAACAAGCTGATA
GGCCGCGGGCTCATCCTGCACCGCCGGAGCTTTCGATCACCAAGGATGCCCAAGGCGATC
AGTATCCGGTATTAGACCCCGTTTCCAGGGCTTGTCCCAGAGTGCAGGGCAGATTGCCCA
CGTGTTACTCACCCGTTCGCCACTAATCCCCACCGAAGTGGTTCATCGTTCGACTTGCAT
GTGTTAAGCACGCCGCCAGCGTTCGTCCTGAGCCAGGATTCAAACTCAAA

>S3: ***Arthrobacter sp***

CTACGGGCTCTCTGCAGGTACGTCACTTTCGCTTCTTCCTGCTGAAGAGGTTTACAACCC
GAAGGCATTCATCCCTCACGCGGCGTCGCTGCATCAGGCTTGCGCCCATTGTGCAATATT
CCCCACTGCTGCCTCCCGTAGGAGTCTGGGCCGTGTCTCAGTCCCAGTGTGGCCGGTCAC
CCTCTCAGGCCGGCTACCCGTCGTCGCCTTGGTAGGCCATTACCCCACCAACAAGCTGAT
AGGCCGCGAGTCCATCCAAGACCAAAAAATCTTTCCACCCACCACCATGCGGTGACAGGT
CATATCCGGTATTAGACCCGGTTTCCCAGGCTTATCCCAGAGTCAAGGGCAGGTTACTCA
CGTGTTACTCACCCGTTCGCCACTAATCCCCGGTGCAAGCACCGGATCATCGTTCGACTT
GCATGTGTTAAGCACGCCGCCAGCGTTCGTCCTGAGCCAGGATTCAAACTCTA

Annexe 4: Diagramme de pourbaix du soufre et du chrome

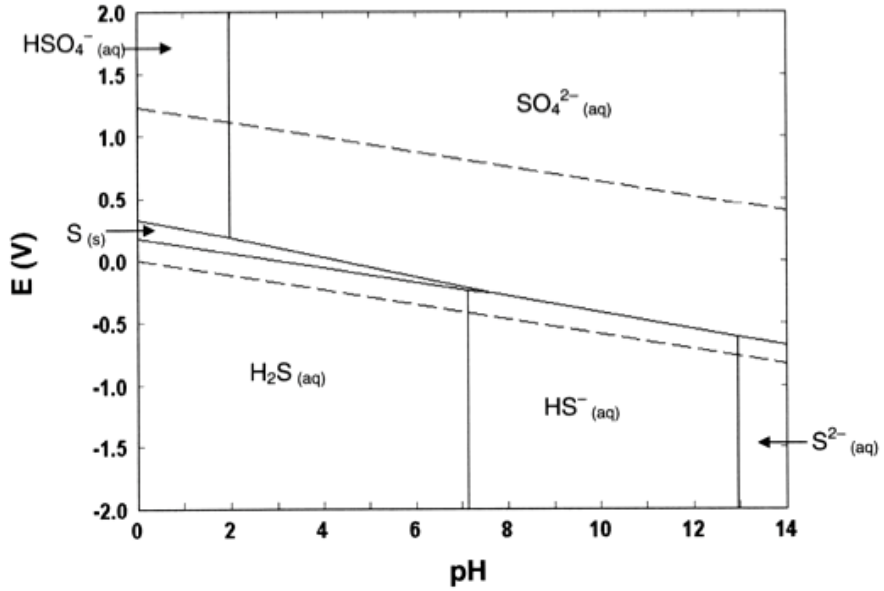


Figure 76: Diagramme de Pourbaix du soufre

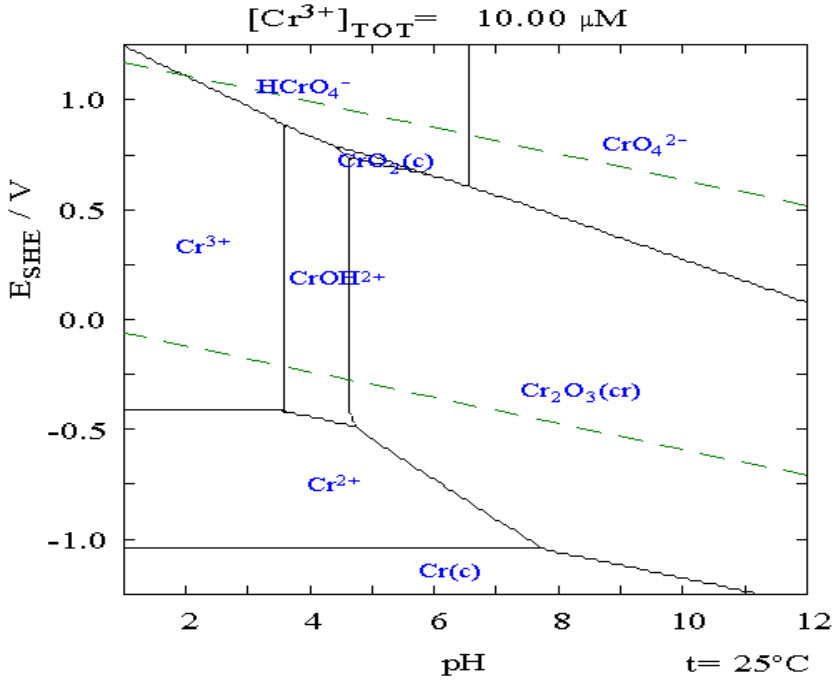


Figure 77 : Diagramme de Pourbaix du Chrome