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

N° d'ordre 12 /2022

THESE DE DOCTORAT

Présentée par

Melle : EL MOUHRI Ghita

Discipline : Génie des Procédés et Environnement

Spécialité : Santé et Environnement

Sujet de la thèse : Valorisation des biomasses durables pour la modélisation et l'optimisation du traitement des effluents de la tannerie par des procédés physico-chimiques.

Thèse présentée et soutenue le 08 Février 2022 devant le jury composé de :

Nom Prénom	Titre	Etablissement	
Pr. Mohammed MERZOUKI	PES	Faculté des Sciences Dhar el Mahraz -Fès	Président
Pr. Abdelkader CHAHLAOUI	PES	Faculté des Sciences - Meknès	Rapporteur
Pr. Abdeslam TALEB	PH	Faculté des Sciences et Techniques - Mohammedia	Rapporteur
Pr. Noura LAHBABI	PES	Faculté des Sciences Dhar el Mahraz -Fès	Rapporteur
Pr. Abdellatif BOUKIR	PES	Faculté des Sciences et Techniques -Fès	Examinateur
Pr. Farid ZERROUQ	PES	Ecole Supérieure de Technologie -Fès	Examinateur
Pr. Anissa LAHRICHI	PES	Faculté de Médecine, de Pharmacie et de Médecine Dentaire - Fès	Directeur de thèse

Laboratoire d'accueil : Pathologie Humaine, Biomédecine et Environnement, URL-CNRST.
Etablissement : Faculté des Sciences et Techniques - Fès / Faculté de Médecine, de Pharmacie et de Médecine Dentaire – Fès.

DÉDICACE

A mes très chères parents Saida et Abdelmajid,

Rien au monde ne vaut les efforts fournis jour et nuit pour mon éducation et les sacrifices que vous n'avez cessé de me donner depuis ma naissance, durant mon enfance et même à l'âge adulte. Vos prières et vos bénédictions m'ont été d'un grand secours pour mener à bien mes études. Je ferai toujours de mon mieux pour être votre fierté. Puisse Dieu tout puissant, vous préserver et vous accorder santé, longue vie et Bonheur.

A mes très chères sœurs Naoual, Fadwa, Chaymae et à mon cher frère Youness,

Je vous remercie pour votre affection si sincère, vos prières et vos sollicitudes fraternelles qui m'ont été d'un très grand soutien. Je vous dédie ce travail avec tous mes vœux de bonheur, de santé et de réussite.

A mes nièces Riham, Rim, et à mes neveux Haytam, Khalid et Amir,

L'innocence qui m'inspire et qui orne ma vie par le bon sourire. Je vous souhaite un avenir plein de joie, de bonheur, de réussite et de sérénité.

A ma belle-sœur et à mes beaux-frères Fadoua, Mohammed et Azzeddine.

A mes chères amies et chers amis.

A tous les membres de ma famille, petits et grands,

Veuillez trouver dans ce modeste travail l'expression de mon affection.

REMERCIEMENTS

Ce travail de thèse a été réalisé dans le laboratoire de Chimie de la Faculté de Médecine et de Pharmacie et de Médecine Dentaire (FMPDF) de l'Université Sidi Mohamed ben Abdellah, sous l'encadrement scientifique de Madame **Pr. Anissa LAHRICHI.**

Avant toute chose, je tiens à exprimer toute ma gratitude au **Dieu le tout puissant et miséricordieux** de m'avoir donné les capacités physiques et intellectuelles, le courage, la force et la patience d'achever ce modeste travail.

En sa qualité de Directeur de thèse, je tiens à exprimer ma profonde gratitude et mes vifs remerciements à Mme **Anissa LAHRICHI**, Professeur de l'Enseignement Supérieur et Responsable du Laboratoire de Chimie à la Faculté de Médecine, de Pharmacie et de Médecine Dentaire de Fès, pour sa bonne volonté d'accepter de m'encadrer et pour m'avoir accueillie dans son équipe et au sein de son laboratoire. Quoique je dise, les mots ne sauraient exprimer ma profonde gratitude pour la confiance qu'elle m'a accordée et qui m'a permis d'éxécuter ma mission avec une très large indépendance dans l'exécution de mes missions. Je la remercie chaleureusement pour sa patience, ses conseils judicieux, sa disponibilité constante, ses qualités scientifiques et pédagogiques. Qu'elle trouve ici le témoignage de mes sincères remerciements ainsi que mon admiration éminemment pour ses qualités humaines d'écoute et de compréhension tout au long de ce travail doctoral.

J'adresse mes sincères remerciements et ma profonde reconnaissance à Monsieur le Professeur de l'Enseignement Supérieur **Mohamed MERZOUKI**, pour l'accueil qu'il m'a réservé dans son Laboratoire de Biotechnologie, Environnement, Agro-alimentaire et Santé à la Faculté des Sciences Dhar El Mahraz de Fès, ainsi pour l'aide matérielle et scientifique qui m'a permis de mener à bien la partie de la caractérisation physicochimique des effluents utilisés dans ce travail. Son encadrement très précieux, sa disponibilité, ses conseils avisés, son soutien et ses qualités humaines ne m'ont jamais fait défaut et m'ont toujours aidé à trouver des solutions pour bien avancer dans ce travail. Je suis heureuse de lui exprimer ici ma reconnaissance la plus respectueuse.

Ma reconnaissance va également à **Melle Hajar BELHASSAN** et à **Melle Halima AMAKDOUF,** doctorantes du LBEAS à la FSDM de Fès pour leur amitié, leur aide, leur soutien et leur temps consacré dans la réalisation de la partie de la caractérisation physicochimique.

J'adresse mes remerciements à **Mademoiselle Ibtissam ELMANSOURI,** doctorante LBEAS à la FSDM de Fès pour son aide à la réalisation de la partie de la coagulation floculation.

Je remercie vivement, Mademoiselle **Dr. Ghita BENJELLOUN TOUIMI** du Laboratoire de Microbiologie et Biologie Moléculaire de la FMPF, qui m'a aidé en me fournissant des données précises pour la réalisation de la partie relative à la caractérisation microbiologique.

Je manifeste également une grande reconnaissance au **Dr. Abdeltif NACIRI**, Professeur de l'Enseignement Supérieur, au Centre Régional des Métiers de l'Education et de la Formation Fès-Meknès, retraité, pour son aide et son soutien qui m'ont permis de parfaire la rédaction de ma thèse.

Mes remerciements s'adressent à Mr. **Mohammed MERZOUKI**, Professeur à la Faculté des Sciences Dhar el Mahraz -Fès, qui m'a fait l'honneur d'avoir bien voulu accepter de présider le jury de cette thèse

J'exprime ma profonde gratitude à Mr. **Abdelkader CHAHLAOUI,** Professeur à la Faculté de Faculté des Sciences - Meknès, à **Mr. Abdeslam TALEB** Professeur à la Faculté des Sciences et Techniques de Mohammedia et à Mme **LAHBABI NOURA** Professeur à la Faculté des Sciences Dhar el Mahraz -Fès, pour avoir accepté d'examiner ce travail à titre de rapporteur. Je leur remercie infiniment pour l'intérêt porté à cette thèse.

Je remercie Mr. **BOUKIR Abdellatif**, Professeur à la Faculté des Sciences et Techniques -Fès et Mr. **Farid ZERROUQ**, Professeur à l'Ecole Supérieure de Technologie -Fès, d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Je tiens à saisir mes profonds remerciements à tous mes ami(e)s proches et à l'équipe du laboratoire de Chimie et du laboratoire de biologie moléculaire et microbiologie de la FMPF, **Dr. Rabie Kachkoul, Dr. Youssef MIYAH, Mohamed MOHIM, Dr. Rabea ELMOUNTASSIR, Fatimaezzahra EL OUMARI, Salma SSOUNI, Dr. Mounia EL KHADIR, Dr. Youssef BENJELLOUN, Dr. Soumaya BOUMCHITA, Dr. Radouane EL HABBANI** et **Dr. Ahlam FEGOUSSE,** pour leur esprit d'équipe et pour les débats fructueux que nous avons mené tous ensemble tout au long de cette formation doctorale.

Un grand merci à l'ensemble de ma famille et plus particulièrement à mes parents, mes sœurs et à mon frère pour leur amour, leur confiance ainsi que leur soutien inconditionnel qui m'ont permis de surmonter les moments difficiles pour la réalisation de cette thèse.

Enfin, je présente mes sincères remerciements et ma profonde gratitude à tous ceux qui de loin ou de près ont procuré leurs apports pour faire réussir ce travail.

Sommaire

DÉDICACE I
REMERCIEMENTS II
Liste des figures XVI
Liste des tableaux XIX
Liste des abréviations XXI
Résumé XXII
Abstract XXIII
خلاصة XXIV
Introduction générale 2
Partie 1 : Synthèse bibliographique 8
Chapitre 1 : Approche descriptive sur l'activité de tannage 8
Introduction 8
I. Généralité sur l'industrie du cuir 8
I.1. Industrie du cuir au Maroc 9
I. 2. Secteur de tannage 10
I.3. Secteur de tannage au Maroc 10
II. Approche descriptive sur les étapes du tannage 11
II.1. Opérations de pré-tannage 13
II.1.1. Traitement et conservation 13
II.1.2. Trempage 13
II.1.3. Épilage 13
II.1.4. Pelanage 13
II.1.5. Déchaulage confitage 14
II.1.6. Décapage 14
II.2. Opération de tannage 14
II.3. Opérations de post-tannage 14
II.4. Opérations de finissage 15
III. Effluents de la tannerie 15
III.1. Déchets solides 15
III.2. Déchets liquides 16
III.3. Composés organiques volatils 17
IV. Polluants de Tannage les plus nocifs 18
IV.1. Niveau de pH 18

IV.2. Chlorure et sodium 18
IV.3. Matière organique 19
IV.4. Demande biologique en oxygène (DBO5) et demande chimique en oxygène (DCO) ... 19
IV.5. Azote total 19
IV.6. Phosphore total 20
IV.7. Composés contenant du soufre 20
IV.8. Colorants 21
IV.9. Phénols 21
IV.10. Chrome 21
V. Impact négatif des unités de tannage 22
V.1. Effet sur l'environnement 22
V.2. Effets sur la Santé de l'Homme 22
Conclusion 23
Chapitre 2 : Aspect règlementaire et législation relative aux limites de rejet des eaux usées 25
Introduction 25
I. Scénario des législations internationales pour les eaux usées et les produits chimiques des tanneries 25
II. Réglementation de la protection de l'environnement au Maroc 26
II.1. Lois 26
II.2. Décrets 27
II.3. Normes de la qualité des eaux polluées 28
Conclusion 30
Chapitre 3 : Traitement des effluents de la tannerie 32
Introduction 32
I. Technique d'adsorption 32
I.1. Historique 32
I.2. Définition 34
I.2.1. Adsorption 34
I.2.2. Adsorbât 34
I.2.3. Adsorbant 35
I.3. Mécanisme de l'adsorption 35
I.4. Différents Systèmes à adsorbants 35
1.4.1. Système adsorbeurs uniques (SAU) 35
1.4.2. Systèmes adsorbeurs multiples (SAM) 35

I.5. Régime de l’adsorption 35
I.5.1. Adsorption discontinue 35
I.5.2. Adsorption continue 36
I.5.2.1. Adsorption continue en lit mobile 36
I.5.2.2. Adsorption continue en lit fluidisé 36
I.5.2.3. Adsorption continue en lit pulsé 37
I.5.2.4. Adsorption continue en lit fixe 37
I.6. Paramètres des processus d’adsorption et leur effet sur le point de rupture 37
I.6.1. Concentration initiale de l’adsorbat 37
I.6.2. Débit de soutirage de l'adsorbat 38
I.6.3. Hauteur du lit adsorbant de la colonne 38
I.6.4. pH de la solution 38
I.6.5. Effet de la granulométrie 38
I.6.6. Effet de la température 38
I.7. Différents types d’adsorbants 39
I.7.1. Adsorbants de synthèse 39
I.7.2. Adsorbants naturels peu coûteux 39
I.7.3. Géosorbants dans les composantes de l'environnement 40
II. Technique de coagulation floculation 40
II.1. Définition 40
II.1.1. Coagulation 41
II.1.2. Floculation 42
II.2. Coagulants et floculants 42
II.2.1. Coagulants/floculants d'origine chimique 43
II.2.2. Polymères synthétiques 43
II.2.3. Polymères organiques 44
II.3. Modes d’action des coagulants et des floculants 45
II.3.1. Mécanisme de la coagulation 45
II.3.1.1. Mécanisme de compression de la double couche 46
II.3.1.2. Neutralisation des charges 46
II.3.1.3. Emprisonnement dans un précipité 47
II.3.1.4. Pontage interparticulaire 47
II.3.2. Mécanisme de la floculation 48
II.3.2.1. Floculation péri-cinétique (micro-échelle) 48
II.3.2.2. Floculation orthocinétique (macro-échelle) 48

II.4. Facteurs affectant l'efficacité de la coagulation-floculation 48
II.4.1. Dosage 49
II.4.2. pH 49
II.4.3. Vitesse d'agitation 50
II.4.4. Temps d'agitation 50
II.4.5. Temps de décantation 50
II.4.6. Température 51
Conclusion 51

Partie 2 : Matériel et Méthodes 54

Chapitre 1 : Descriptions des sites d'études, prélèvement, suivie temporel et caractérisation de l'effluent de la tannerie 54

Introduction 54
I. Description du site d'étude 54
II. Échantillonnage des effluents issus de l'activité de la tannerie 55
III. Suivi temporel des effluents de la tannerie 56
IV. Techniques de caractérisation physico-chimique de l'effluent de la tannerie 56
IV.1. Coloration 56
IV.2. Acidité (pH) 57
IV.3. Conductivité électrique 57
IV.4. Matière en suspension 57
IV.5. Demande chimique en oxygène 58
IV.6. Demande biochimique en oxygène 58
IV.7. Rapport DCO/DBO5 58
IV.8. Nitrates (NO_3^-) 58
IV.9. Nitrites (NO_2^-) 59
IV.10. Ammonium (NH_4^+) 59
IV.11. Orthophosphate (PO_4^{3-}) 59
IV.12. Sulfates (SO_4^{2-}) 59
V. Technique de caractérisation des éléments traces métalliques 59
VI. Techniques de caractérisation microbiologique 60
VI.1. Étape de dénombrement 60
VI.1.1. Étalement en surface 60
VI.1.2. Ensemencement en masse dans les tubes 60
VI.1.3. Incorporation en gélose 60
VI.2. Étape d'isolement 61

VI.3. Étape d'identification 61
Chapitre 2 : Préparation des biomasses et techniques de caractérisation 63
Introduction 63
I. Préparation des adsorbants 63
II. Préparation des agents coagulants 63
III. Méthodes de caractérisations 64
III.1. Courbe granulométrique 64
III.2. Caractérisation par Diffraction des Rayons X 64
III.3. Analyse structurale par spectroscopie infrarouge à transformée de fourier IRTF 64
III.4. Caractérisation morphologique du sable par microscope électronique à balayage (MEB-EDX) 64
III.5. Détermination de la teneur en matière minérale 64
III.6. Point de charge nulle 65
Chapitre 3. Optimisation des techniques de traitements de l'effluents composite de la tannerie 67
Introduction 67
I. Généralité sur les adsorbants utilisés 67
I.1. Cendres volantes (CV) 67
I.2. Cendres de mâchefers (CM) 68
I.3. Sables marins (SM) 69
II. Traitement physique par adsorption 69
II.1. Expériences d'adsorption en colonne à lit fixe 69
II.1.1. Choix de la granulométrie des adsorbants 71
II.1.2. Choix du débit de soutirage de la pompe 71
II.1.3. Choix de la hauteur du lit adsorbant 71
II.2. Système à adsorbeurs multiples 71
III. Traitement physico-chimique par coagulation-floculation 72
III.1. Généralité sur les agents coagulants et floculants 72
III.1.1. Parkinsonia aculeata 72
III.1.2. Trigonella foenum-graecum 73
III.1.3. Hibiscus esculentus 73
III.2. Expériences de la coagulation floculation 74
III.3. Optimisation des paramètres de la coagulation floculation 75
III.3.1. Optimisation du pH 75
III.3.2. Optimisation du dosage du coagulant 75

III.3.3. Temps et vitesse d'agitation 75
IV. Modélisation des techniques de traitement par le plan d'expérience 76
Conclusion 76
Partie 3 : Résultats et discussion 79
Chapitre 1 : Suivi temporel et caractérisation de l'effluent de la tannerie 79
Introduction 79
I. Suivi temporel des paramètres physicochimiques 79
I.1. Température et pH 79
I.2. Conductivité électrique et matière en suspension 80
I.3. Demande chimique en oxygène et demande biologique en oxygène 81
II. Caractérisation des rejets prélevés des deux tanneries TA et TD 83
II.1. Caractérisation physicochimique 83
II.2. Caractérisation microbiologique 87
Conclusion 90
Chapitre 2 : Adsorption continue sur lit fixe 92
Introduction 92
I. Caractérisation physico-chimique des matériaux adsorbants 92
I.1. Sables marins 92
I.1.1. Courbe granulométrique du sable 92
I.1.2. Point de charge nulle des sables marins (PCN) 92
I.1.3. Diffraction des rayons X des sables marins avant et après adsorption 93
I.1.4. Analyse par Spectroscopie infrarouge du sable marins avant et après adsorption 94
I.1.5. Microscopie électronique à balayage couplé à l'EDX des sables marins avant et après adsorption 95
I.1.6. Teneur en éléments traces métalliques (ETM) dans les sables marins avant et après adsorption 96
I.2. Cendres de mâchefers 97
I.2.1. Courbe granulométrique des cendres de mâchefers 97
I.2.2. Point de charge nulle des cendres de mâchefers (PCN) 98
I.2.3. Diffraction des rayons X des cendres de mâchefers avant (CMN) et après adsorption (CMS) 98
I.2.4. Analyse par Spectroscopie infrarouge des cendres de mâchefers avant et après adsorption 99
I.2.5. Microscopie électronique à balayage couplé à l'EDX des cendres de mâchefers avant et après adsorption 100

I.2.6. Teneur en éléments traces métalliques dans les cendres de mâchefers avant et après adsorption 102
I.3. Cendres volantes 103
I.3.1. Courbe granulométrique des cendres volantes 103
I.3.2. Point de charge nulle des cendres volantes (PCN) 104
I.3.3. Diffraction des rayons X des cendres volantes avant (CVN) et après adsorption (CVS) 104
I.3.4. Analyse par Spectroscopie infrarouge des cendres volantes avant et après adsorption 105
I.3.5. Microscopie électronique à balayage couplé à l'EDX des cendres volantes avant et après adsorption 107
I.3.6. Teneur en éléments traces métalliques dans les cendres volantes avant et après adsorption 108
II. Expériences d'adsorption en colonne à lit fixe 109
II.1. Système à adsorbeurs unique 109
II.1.1. Optimisation de l'adsorption de l'effluent de la tannerie par les sables marins 109
II.1.1.1. Effet de la granulométrie du sable sur la décoloration de l'effluent de la tannerie .. 109
II.1.1.2. Effet du débit de soutirage sur la décoloration de l'effluent de la tannerie 110
II.1.1.3. Effet de la hauteur du lit adsorbant sur la décoloration de l'effluent de la tannerie 111
II.1.1.4. Caractérisation physicochimique de l'effluent traité par SM et validation des conditions optimisées 112
II.1.2. Optimisation de l'adsorption de l'effluent de la tannerie par les cendres de mâchefers 113
II. 1.2.1. Effet de la granulométrie des cendres de mâchefers sur la décoloration de l'effluent de tannerie 113
II. 1.2.2. Effet du débit de soutirage sur la décoloration de l'effluent de la tannerie 113
II.1.2.3. Effet de la hauteur du lit adsorbant sur la décoloration de l'effluent de la tannerie . 114
II.1.2.4. Caractérisation physicochimique de l'effluent traité par CM et validation des conditions optimisées 115
II.1.3. Optimisation de l'adsorption de l'effluent de la tannerie par les cendres volantes 116
II.1.3.1. Effet de la granulométrie des cendres volantes sur la décoloration de l'effluent de tannerie 116
II.1.3.2. Effet du débit de soutirage sur la décoloration de l'effluent de la tannerie 116
II. 1.3.3. Effet de hauteur du lit des cendres volantes sur la décoloration de l'effluent la de tannerie 117
II.1. 3.4. Caractérisation physicochimique de l'effluent traité par CV et validation des conditions optimisées 118
II.2. Système à adsorbeurs multiples 119
II.2.1. Lits adsorbeurs à sable marin 119

II.2.1.1. Effet sur la conductivité 119
II.2.1.2. Effet sur l'acidité ou pH 119
II.2.1.3. Effet sur la DCO 120
II.2.1.4. Effet sur l'absorbance 120
II.2.1.5. Effet sur le débit 121
II.2.1.6. Effet sur le volume 122
II.2.1.7. Évaluation de la qualité physico-chimique de TEM traité sur le système à adsorbeurs multiple à base de SM 122
II.2.2. Lits adsorbeurs à cendres de mâchefers 123
II.2.2.1. Effet sur la conductivité 123
II.2.2.2. Effet sur l'acidité ou pH 123
II.2.2.3. Effet sur la DCO 124
II.2.2.4. Effet sur l'absorbance 124
II.2.2.5. Effet sur le débit 125
II.2.2.6. Effet sur le volume 126
II.2.2.7. Évaluation de la qualité physico-chimique de TEM traité sur le système à adsorbeurs multiple à base de CM 126
II.2.3. Lits adsorbeurs à cendres volantes 127
II.2.3.1. Effet sur la conductivité 127
II.2.3.2. Effet sur l'acidité ou pH 127
II.2.3.3. Effet sur la DCO 128
II.2.3.4. Effet sur l'absorbance 128
II.2.3.5. Effet sur le débit 129
II.2.3.6. Effet sur le volume 130
II.2.3.7. Évaluation de la qualité physico-chimique de TEM traité sur le système à adsorbeurs multiple à base de CV 130
Conclusion 131
Chapitre 3 : Coagulation floculation 133
Introduction 133
I. Caractérisation physico-chimique des agents coagulants et du floculant 133
I.1. Parkinsonia aculeata 133
I.1.1. Diffraction des rayons X de *Parkinsonia aculeata* 133
I.1.2. Analyse par Spectroscopie infrarouge *Parkinsonia aculeata* 133
I.1.3. Microscopie électronique à balayage couplé à l'EDX de *Parkinsonia aculeata* 135
I.1.4. Teneur en éléments traces métalliques dans la poudre de *Parkinsonia aculeata* 135
I.2. Trigonelle fenugrec (FN) 136

I.2.1. Diffraction des rayons X de *Trigonelle fenugrec* 136
I.2.2. Analyse par Spectroscopie infrarouge de *Trigonelle fenugrec* 137
I.2.3. Microscopie électronique à balayage couplée à l'EDX de *Trigonelle fenugrec* 138
1.2.4. Teneur en éléments traces métalliques dans la poudre de *Trigonelle fenugrec* 139
I.3. Hibiscus esculentus 140
I.3.1. Diffraction des rayons X d'*Hibiscus esculentus* (HE) 140
1.3.2. Analyse par Spectroscopie infrarouge de la poudre d'*Hibiscus esculentus* 140
I. 3.3. Microscopie électronique à balayage couplé à l'EDX d'*Hibiscus esculentus* 141
1.3.4. Teneur en éléments traces métalliques dans la poudre d'*Hibiscus esculentus* 142
II. Optimisation de la coagulation floculation 144
II.1. Parkinsonia aculeata 144
II.1.1. Effet du pH de la coagulation 144
II.1.2. Effet de la concentration de l'agent coagulant 145
II.1.3. Effet de la vitesse de coagulation 147
II.1.4. Effet du temps de la coagulation 148
II.1.5. Effet de la concentration de l'agent floculant 149
II.1.6. Effet de la vitesse de floculation 151
II.1.7. Effet du temps de floculation 151
II.2. Trigonelle fenugrec 153
II.2.1. Effet du pH de la coagulation 153
II.2.2. Effet de la concentration de l'agent coagulant 154
II.2.3. Effet de la vitesse de coagulation 155
II.2.4. Effet du temps de la coagulation 156
II.2.5. Effet de la concentration de l'agent floculant 157
II.2.6. Effet de la vitesse de floculation 158
II.2.7. Effet du temps de floculation 159
II.3. Sulfate d'aluminium 160
II.3.1. Effet du pH de la coagulation 160
II.3.2. Effet de la concentration de l'agent coagulant 161
II.3.3. Effet de la vitesse de coagulation 162
II.3.4. Effet du temps de la coagulation 163
II.3.5. Effet de la concentration de l'agent floculant 164
II.3.6. Effet de la vitesse de floculation 166
II.3.7. Effet du temps de floculation 167
II.4. Caractérisation physico-chimique de TEM après optimisation des traitements 168

Conclusion 169
Chapitre 4 : Modélisation des méthodes de traitement par le plan d'expérience 171
Introduction 171
I. Modélisation de l'adsorption continue pour le traitement des effluents de tannage 171
I.1. Modélisation de l'adsorption par les sables marins avec les plans d'expériences 172
I.1.1. Analyse et validation statistique du modèle postulé par le plan expérimental BBD 172
I.1.1.1. Construction de la matrice d'expérimentation et présentation des réponses mesurées et prédites 172
I.1.1.2. Comparaison entre les réponses mesurées et les réponses prédites 173
I.1.1.3. Analyse mathématique des variances 174
I.1.1.4. Données de régression et ajustement de l'équation polynomiale du second ordre 175
I.1.2. Représentation graphique du modèle validé et optimisation de la réponse 176
I.1.2.1. Diagrammes de surface et de contour 176
I.1.2.2. Optimisation de l'abattement de la DCO par le système adsorbeur à sables marins 178
I.2. Modélisation de l'adsorption par les cendres de mâchefers avec les plans d'expériences 179
I.2.1. Analyse et validation statistique du modèle postulé par le plan expérimental BBD 179
I.2.1.1. Construction de la matrice d'expérimentation et présentation des réponses mesurées et prédites 179
I.2.1.2. Comparaison entre les réponses mesurées et les réponses prédites 180
I.2.1.3. Analyse mathématique des variances 181
I.2.1.4. Données de régression et ajustement de l'équation polynomiale du second ordre 182
I.2.2. Représentation graphique du modèle validé et optimisation de la réponse 183
I.2.2.1. Diagrammes de surface et de contour 183
I.2.2.2. Optimisation de l'abattement de la DCO par le système adsorbeur à cendres de mâchefers 185
I.3. Modélisation de l'adsorption par les cendres volantes avec les plans d'expériences 186
I.3.1. Analyse et validation statistique du modèle postulé par le plan expérimental BBD 186
I.3.1.1. Construction de la matrice d'expérimentation et présentation des réponses mesurées et prédites 186
I.3.1.2. Comparaison entre les réponses mesurées et les réponses prédites 187
I.3.1.3. Analyse mathématique des variances 188
I.3.1.4. Données de régression et ajustement de l'équation polynomiale du second ordre 189
I.3.2. Représentation graphique du modèle validé et optimisation de la réponse 190
I.3.2.1. Diagrammes de surface et de contour 190

I.3.2.2. Optimisation de l'abattement de la DCO par le système adsorbeur à cendres volantes 192

II. Modélisation de la coagulation-floculation pour le traitement des effluents de tannage .. 194

II.1. Modélisation de la coagulation-floculation par *Trigonelle fenugrec* et *Hibiscus esculentus* avec les plans d'expériences 195

II.1.1. Analyse et validation statistique du modèle postulé par le plan expérimental BBD... 195

II.1.1.1. Construction de la matrice d'expérimentation et présentation des réponses mesurées et prédites 195

II.1.1.2. Comparaison entre les réponses mesurées et les réponses prédites..... 195

II.1.1.3. Analyse mathématique des variances 196

II.1.1.4. Données de régression et ajustement de l'équation polynomiale du second ordre... 197

II.1.2. Représentation graphique du modèle validé et optimisation de la réponse..... 198

II.1.2.1. Diagrammes de surface et de contour..... 198

II.1.2.2. Optimisation de l'abattement de la DCO par le système de coagulation floculation à *Trigonelle fenugrec* et *Hibiscus esculentus*..... 200

II.2. Modélisation de la coagulation-floculation par *Parkinsonia aculeata* et *Hibiscus esculentus* avec les plans d'expériences..... 201

II.2.1. Analyse et validation statistique du modèle postulé par le plan expérimental BBD... 201

II.2.1.1. Construction de la matrice d'expérimentation et présentation des réponses mesurées et prédites 201

II.2.1.2. Comparaison entre les réponses mesurées et les réponses prédites..... 201

II.2.1.3. Analyse mathématique des variances 202

II.2.1.4. Données de régression et ajustement de l'équation polynomiale du second ordre... 203

II.2.2. Représentation graphique du modèle validé et optimisation de la réponse..... 204

II.2.2.1. Diagrammes de surface et de contour..... 204

II.2.2.2. Optimisation de l'abattement de la DCO par le système de coagulation floculation à *Parkinsonia aculeata* et *Hibiscus esculentus* 205

II.3. Modélisation de la coagulation-floculation par l'alun et *Hibiscus esculentus* avec les plans d'expériences avec les plans d'expériences..... 206

II.3.1. Analyse et validation statistique du modèle postulé par le plan expérimental BBD... 206

II.3.1.1. Construction de la matrice d'expérimentation et présentation des réponses mesurées et prédites 206

II.3.1.2. Comparaison entre les réponses mesurées et les réponses prédites..... 207

II.3.1.3. Analyse mathématique des variances 208

II.3.1.4. Données de régression et ajustement de l'équation polynomiale du second ordre... 209

II.3.2. Représentation graphique du modèle validé et optimisation de la réponse..... 210

II.3.2.1. Diagrammes de surface et de contour..... 210

II.3.2.2. Optimisation de l'abattement de la DCO par le système de coagulation floculation à base d'alun et *Hibiscus esculentus* 211

Conclusion 212

Conclusion générale 214

Perspectives 217

Références 218

Liste des figures

Figure 1. Répartition des exportations du secteur du cuir par branche en 2013. 10
Figure 2. Localisation nationale des acteurs industriels de cuir. 11
Figure 3. Chaîne de production pour la transformation des peaux d'animaux en cuir fini. 12
Figure 4. Diagramme de répartition des espèces des sulfures en fonction du pH à 25°C. 21
Figure 5. Différentes classes d'adsorbants. 40
Figure 6. Additifs conventionnels appliqués dans le processus de coagulation floculation. 43
Figure 7. Schéma descriptif du mécanisme de compression de la double couche. 46
Figure 8. Schéma descriptif du mécanisme de la neutralisation des charges. 47
Figure 9. Schéma descriptif du mécanisme de Pontage interparticulaire. 48
Figure 10. Situation géographique des sites d'échantillonnage. 55
Figure 11. Points d'échantillonnage des rejets liquides durant les différentes opérations de l'activité de la tannerie. 55
Figure 12. Spectre d'absorbance de l'effluent composite de la tannerie. 57
Figure 13. Biodégradabilité de la matière organique d'un effluent en fonction du rapport DCO /DBO5. 58
Figure 14. Aspect visuel des cendres volantes. 67
Figure 15. Aspect visuel des cendres de mâchefers. 68
Figure 16. Aspect visuel des sables marins. 69
Figure 17. Dispositive expérimental du système à adsorbeur unique. 70
Figure 18. Dispositive expérimentale du système à adsorbeurs multiple. 72
Figure 19. Différentes parties de *Parkinsonia aculeata*. 73
Figure 20. Différentes parties de *Trigonella foenum-graecum*. 73
Figure 21. Différentes parties de *Hisbicus esculentus***.** 74
Figure 22. Appareil conventionnel jar test à 6 stations. 75
Figure 23. Variation saisonnière de la température et du pH (A et B) 80
Figure 24. Variation saisonnière de la CE et de la MES (A et B) 81
Figure 25. Variation saisonnière de la DCO et de la DBO5 (A et B) 82
Figure 26: Courbe granulométrique du sable marin. 92
Figure 27. Point isoélectrique des sables marins. 93
Figure 28: Analyse diffractométrique du sable marin naturel "SMN" (a) et du sable marin saturé "SMS" (b) par DRX. 94
Figure 29: Spectre infrarouge du SMN et du SMS. 94
Figure 30: Examen morphologique du SMN (a, b et c) et du SMS (d, e et f) par MEB-EDX. 96
Figure 31. Courbe granulométrique des cendres de mâchefers. 97
Figure 32. Point isoélectrique des cendres de mâchefers. 98
Figure 33. Analyse diffractométrique du mâchefer naturel (a) et du mâchefer saturé (b) par DRX. 99
Figure 34. Spectre infrarouge du CMN et du CMS. 100
Figure 35. Examen morphologique du CMN (a, b et c) et du CMS (d, e et f) par MEB-EDX 102
Figure 36. Courbe granulométrique des cendres volantes. 104
Figure 37. Point isoélectrique des cendres volantes. 104
Figure 38. Analyse diffractométrique des cendres volantes naturelles (a) et saturées (b) par DRX. 105
Figure 39. Spectre infrarouge du CVN et du CVS. 106
Figure 40. Examen morphologique du CVN (a, b et c) et du CVS (d, e et f) par MEB-EDX. 108
Figure 41. Influence de la granulométrie du sable sur le taux de la décoloration. 110
Figure 42. Influence du débit de soutirage sur le taux de la décoloration. 111
Figure 43. Effet de la hauteur du lit de sable sur le taux de la décoloration. 112
Figure 44. Effet de la taille granulaire des cendres de mâchefers. 113

Figure 45. Influence du débit de soutirage sur le taux de la décoloration. 114
Figure 46. Effet de la hauteur du lit fixe à cendres de mâchefers. 115
Figure 47. Effet de la taille granulaire des cendres volantes. 116
Figure 48. Influence du débit de soutirage sur le taux de la décoloration. 117
Figure 49. Effet de la hauteur du lit fixe à cendres volantes. 118
Figure 50. Paramètres mesurés à la sortie de chaque colonne à sable marin. 121
Figure 51. Paramètres mesurés à la sortie de chaque colonne à cendres de mâchefers..... 125
Figure 52. Paramètres mesurés à la sortie de chaque colonne à cendres volantes. 129
Figure 53. Analyse diffractométrique de la poudre de *Parkinsonia aculeata* (PA) par DRX..... 133
Figure 54. Spectre infrarouge de la poudre de *Parkinsonisa aculeata.*..... 134
Figure 55. Examen morphologique de *Parkinsonia aculeata* (PA) par MEB-EDX. 135
Figure 56. Analyse diffractométrique de la poudre de *Trigonelle fenugrec* par DRX. 136
Figure 57. Spectre infrarouge la poudre de *Trigonelle fenugrec (FN).*..... 137
Figure 58. Examen morphologique *Trigonelle fenugrec* (FN) par MEB-EDX..... 139
Figure 59. Analyse diffractométrique de la poudre de *Hibiscus esculentus* par DRX. 140
Figure 60. Spectre infrarouge la poudre d'*Hibiscus esculentus.* 141
Figure 61. Examen morphologique *d'Hibiscus esculentus* (HE) par MEB-EDX..... 142
Figure 62. Effet des différents pH sur la variation de la DCO, l'absorbance et la conductivité électrique. 145
Figure 63. Effet des différentes concentrations de (PA) sur la variation de la DCO, l'absorbance et la conductivité électrique. 147
Figure 64. Effet des différentes vitesses d'agitations de coagulation sur la variation de la DCO, l'absorbance et la conductivité électrique. 148
Figure 65. Effet des différentes périodes d'agitation de coagulation sur la variation de la DCO, l'absorbance et la conductivité électrique. 149
Figure 66. Effet des différentes concentrations de (HE) sur la variation de la DCO, l'absorbance et la conductivité électrique. 150
Figure 67. Effet des différentes vitesses d'agitation de floculation sur la variation de la DCO, l'absorbance et la conductivité électrique. 151
Figure 68. Effet des différentes périodes d'agitation de floculation sur la variation de la DCO, l'absorbance et la conductivité électrique. 152
Figure 69. Effet des différents pH sur la variation de la DCO, l'absorbance et la conductivité électrique. 154
Figure 70. Effet des différentes concentrations de FN sur la variation de la DCO, l'absorbance et la conductivité électrique. 155
Figure 71. Effet des différentes vitesses d'agitation de coagulation sur la variation de la DCO, l'absorbance et la conductivité électrique. 156
Figure 72. Effet des différentes périodes d'agitation de coagulation sur la variation de la DCO, l'absorbance et la conductivité électrique. 157
Figure 73. Effet des différentes concentrations de (HE) sur la variation de la DCO, l'absorbance et la conductivité électrique.. 158
Figure 74. Effet des différentes vitesses d'agitation de floculation sur la variation de la DCO, l'absorbance et la conductivité électrique. 159
Figure 75. Effet des différentes périodes d'agitation de floculation sur la variation de la DCO, l'absorbance et la conductivité électrique. 160
Figure 76. Effet des différents pH sur la variation de la DCO, l'absorbance et la conductivité électrique. 161
Figure 77. Effet des différentes concentrations de SA sur la variation de la DCO, l'absorbance et la conductivité électrique. 162

Figure 78. Effet des différentes vitesses d'agitation de coagulation sur la variation de la DCO, l'absorbance et la conductivité électrique. 163
Figure 79. Effet des différentes périodes d'agitation de coagulation sur la variation de la DCO, l'absorbance et la conductivité électrique. 164
Figure 80. Effet des différentes concentrations de (HE) sur la variation de la DCO, l'absorbance et la conductivité électrique. 165
Figure 81. Effet des différentes vitesses d'agitation de floculation sur la variation de la DCO, l'absorbance et la conductivité électrique. 166
Figure 82. Effet des différentes périodes d'agitation de floculation sur la variation de la DCO, l'absorbance et la conductivité électrique. 168
Figure 83. Corrélation entre les réponses observées et les réponses prédites..... 174
Figure 84. Diagramme de Pareto des effets normalisés (α=5%). 176
Figure 85. Diagramme 3-D et diagramme de contour de l'effet de la granulométrie des sables marins (GS), la hauteur du lit à sables (HS) et du débit de soutirage (DS) sur l'abattement de la DCO. 178
Figure 86. Courbe de désirabilité pour l'optimisation de l'abattement de la DCO..... 179
Figure 87. Corrélation entre les réponses observées et les réponses prédites..... 181
Figure 88. Diagramme de Pareto des effets normalisés (α=5%). 183
Figure 89. Diagramme 3-D et diagramme de contour de l'effet de la granulométrie des cendres de mâchefers (GC), la hauteur du lit à mâchefers (HC) et du débit de soutirage (DC) sur l'abattement de la DCO..... 185
Figure 90. Courbe de désirabilité pour l'optimisation de l'abattement de la DCO..... 186
Figure 91. Corrélation entre les réponses observées et les réponses prédites..... 188
Figure 92. Diagramme de Pareto des effets normalisés (α=5%). 190
Figure 93. Diagramme 3-D et diagramme de contour de l'effet de la granulométrie des cendres volantes (GF), la hauteur du lit à cendres volantes (HF) et du débit de soutirage (DF) sur l'abattement de la DCO..... 192
Figure 94. Courbe de désirabilité pour l'optimisation de l'abattement de la DCO..... 192
Figure 95. Corrélation entre les réponses observées et les réponses prédites..... 196
Figure 96. Diagramme de Pareto des effets normalisés (α=5%). 198
Figure 97.Diagramme 3-D et diagramme de contour de l'effet du pH de coagulation (pH), la concentration de Trigonelle fenugrec [FN] et la concentration de Hibiscus esculentus [HE] sur l'abattement de la DCO..... 199
Figure 98. Courbe de désirabilité pour l'optimisation de l'abattement de la DCO..... 200
Figure 99. Corrélation entre les réponses observées et les réponses prédites..... 202
Figure 100. Diagramme de Pareto des effets normalisés (α=5%). 204
Figure 101. Diagramme 3-D et diagramme de contour de l'effet du pH de coagulation (pH), la concentration de Parkinsonia aculeata (PA) et la concentration de Hibiscus esculentus (HE) sur l'abattement de la DCO..... 205
Figure 102. Courbe de désirabilité pour l'optimisation de l'abattement de la DCO..... 206
Figure 103. Corrélation entre les réponses observées et les réponses prédites..... 208
Figure 104. Diagramme de Pareto des effets normalisés (α=5%). 210
Figure 105. Diagramme 3-D et diagramme de contour de l'effet du pH de coagulation (pH), la concentration de l'alun (SA) et la concentration de Hibiscus esculentus (HE) sur l'abattement de la DCO. 211
Figure 106. Courbe de désirabilité pour l'optimisation de l'abattement de la DCO..... 212

Liste des tableaux

Tableau 1. Aperçu de l'industrie du cuir, principaux problèmes écologiques de chaque opération..... 18
Tableau 2. Exigences obligatoires dans les produits en cuir de certains pays..... 26
Tableau 3. Valeurs limites générales de rejets dans les eaux superficielles ou souterraines..... 29
Tableau 4. Avantages et inconvénients des différents types de coagulants et floculants..... 45
Tableau 5. Suivi temporel des rejets de tannage dans les deux sites d'étude..... 56
Tableau 6. Différentes étapes de la caractérisation microbiologique des effluents de la tannerie 61
Tableau 7. Production annuelle des cendres volantes au Maroc. 68
Tableau 8. Paramètres choisis pour l'optimisation de l'adsorption..... 70
Tableau 9. Paramètres choisis pour l'optimisation de la coagulation-floculation..... 76
Tableau 10 . Caractérisation physico-chimique des rejets des deux tanneries TD et TA 84
Tableau 11: Caractérisation microbiologique des rejets des deux tanneries TD et TA 89
Tableau 12. Bandes infrarouges du sable marin naturel (SMN) et saturé (SMS) et leurs attributions. 95
Tableau 13. Composition des SMN et des SMS en éléments traces métalliques..... 97
Tableau 14. Bandes infrarouges du CMN et du CMS et leurs attributions. 100
Tableau 15. Composition des CMN et des CMS en éléments traces métalliques..... 103
Tableau 16. Bandes infrarouges des cendres volantes naturels (CVN) et saturés (CVS) et leurs attributions..... 106
Tableau 17. Composition des CVN et des CVS en éléments traces métalliques. 109
Tableau 18. Caractérisation physico-chimique de TEM après traitement par SM..... 112
Tableau 19. Caractérisation physico-chimique de TEM après traitement par CM. 115
Tableau 20. Caractérisation physico-chimique de TEM après traitement par CV..... 119
Tableau 21. Qualité physico-chimique de TEM traité sur le système à adsorbeurs multiple à base de SM. 123
Tableau 22. Qualité physico-chimique de TEM traité sur le système à adsorbeurs multiple à base de CM..... 127
Tableau 23. Qualité physico-chimique de TEM traité sur le système à adsorbeurs multiple à base de CV. 131
Tableau 24. Bandes infrarouges de *Parkinsonia aculeata* (PA) et leurs attributions**.**..... 134
Tableau 25. Composition de *Parkinsonia aculeata* (PA) en éléments traces métalliques. 136
Tableau 26. Bandes infrarouges de *Trigonelle fenugrec* (FN) et leurs attributions**.** 138
Tableau 27. Composition de *Trigonelle fenugrec* (FN) en éléments traces métalliques..... 139
Tableau 28. Bandes infrarouges d'*Hibiscus esculentus* (HE) et leurs attributions**.** 141
Tableau 29. Composition d'*Hibiscus esculentus* (HE) en éléments traces métalliques..... 143
Tableau 30. Paramètres optimaux pour les trois systèmes de CF utilisés. 168
Tableau 31. Caractérisation physicochimique de TEM après traitement par les SCF 169
Tableau 32. Niveaux des facteurs pour les trois adsorbants utilisés. 172
Tableau 33. Matrice expérimentale des sables marins avec réponses mesurées et réponses prévues.173
Tableau 34. Analyse des variances et statistiques relatives au modèle. 175
Tableau 35. Données de régression des moindres carrés liés à l'abattement de la DCO. 175
Tableau 36. Désirabilité des paramètres étudiés pour maximiser la réponse et la validation des expériences de laboratoire. 179
Tableau 37. Matrice expérimentale des cendres de mâchefers avec réponses mesurées et réponses prévues. 180
Tableau 38. Analyse des variances et statistiques relatives au modèle. 182
Tableau 39. Données de régression des moindres carrés liés à l'abattement de la DCO. 182
Tableau 40. Désirabilité des paramètres étudiés pour maximiser la réponse et la validation des expériences de laboratoire. 186

Tableau 41. Matrice expérimentale des cendres volantes avec les réponses mesurées et les réponses prévues. 187
Tableau 42. Analyse des variances et statistiques relatives au modèle. 189
Tableau 43. Données de régression des moindres carrés liés à l'abattement de la DCO. 189
Tableau 44. Désirabilité des paramètres étudiés pour maximiser la réponse et la validation des expériences du laboratoire. 193
Tableau 45 .Niveaux des facteurs pour les trois adsorbants utilisés. 194
Tableau 46. Matrice expérimentale du fenugrec avec les réponses mesurées et les réponses prévues. 195
Tableau 47. Analyse des variances et statistiques relatives au modèle. 197
Tableau 48. Données de régression des moindres carrés liés à l'abattement de la DCO. 197
Tableau 49. Désirabilité des paramètres étudiés pour maximiser la réponse et la validation des expériences de laboratoire. 200
Tableau 50. Matrice expérimentale des cendres volantes avec les réponses mesurées et les réponses prévues. 201
Tableau 51. Analyse des variances et statistiques relatives au modèle. 202
Tableau 52. Données de régression des moindres carrés liés à l'abattement de la DCO. 203
Tableau 53. Désirabilité des paramètres étudiés pour maximiser la réponse et la validation des expériences de laboratoire. 206
Tableau 54. Matrice expérimentale des cendres volantes avec les réponses mesurées et les réponses prévues. 207
Tableau 55. Analyse des variances et statistiques relatives au modèle. 208
Tableau 56. Données de régression des moindres carrés liés à l'abattement de la DCO. 209
Tableau 57. Désirabilité des paramètres étudiés pour maximiser la réponse et la validation des expériences de laboratoire. 212

Liste des abréviations

ABHF : Agence du Basin Hydraulique de Fès
AFNOR : Association Française de Normalisation

ANOVA : Analyse de La Variance
AOX : Halogène Organique Adsorbable
API : Appareils et Procédés d'Identification
ASR : Anaérobies Sulfito-Réducteurs
BBD : Box Behnken Design
CE : Conductivité Electrique
CF : Coagulation-Floculation
Cf : Concentration finale
Ci : Concentration initiale
CM : Cendres de Mâchefers
CMN : Cendres de Mâchefers Naturelles
CMS : Cendres de Mâchefers Saturées
COV : Composés Organiques Volatils
Cr (VI) : Chrome Hexavalent
Cr (III) : Chrome Trivalent
CV : Cendres Volantes
CVN : Cendres Volantes Naturelles
CVS : Cendres Volantes Saturées
DADMAC: Chlorure de Poly Diallyl Diméthyl Ammonium
DBO5 : Demande Biochimique en Oxygène
DCO : Demande Chimique en Oxygène
Do : Densité optique
DRX : Diffraction aux Rayons X
DS : Déchets Solides
ECHA : European Chemicals Agency
EDEC : Engagements de Développement de l'Emploi et des Compétences
EDX : Spectrométrie à Dispersion d'énergie
EPT : Eau Peptonée
ETM : Eléments Traces Métalliques
FAO: Food and Agriculture Organization
FEDIC : Fédération des Industries du Cuir
FMAT : Flore Mésophile Aérobie Totale
FN : Fenugrec
Ft_2 : Pied Carré

HE : *Hibiscus Esculentus*
ICP-AES : Spectroscopie d'Emission Atomique à Plasma à Couplage Inductif
IRTF : Infrarouge à Transformée de Fourier
J-C : Julian Calendar
JLEC: Jorf Lasfar Energy Company
MEB : Microscope Electronique à Balayage
MES : Matières En Suspension
PA : *Parkinsonia Aculeata*
PCA : Plate Count Agar
PCN : Point de Charge Nul
ppm : Partie Par Million
RSM : Response Surface Methodology
SA : Sulfate d'aluminium
SAM : Systèmes à Adsorbeurs Multiples
SAU : Systèmes à Adsorbeurs Unique
SCF : Systèmes de Coagulation-Floculation
SM : Sables Marins
SMN : Sables Marins Naturels
SMS : Sables Marins Saturés
STEP : Station d'épuration
TA : Tannerie Ain Nokbi

TAB : Taux d'abattement
TD : Tannerie Dokkarat
TDE : Taux de Décoloration
TDS : Total Dissolved Solids
TE1 : Effluent d'épilage-Pelanage
TE2 : Effluent de Rinçage
TE3 : Effluent de Déchaulage-Confitage

TE4 : Effluent de Tannage
TEM : Effluent composite de la tannerie
TSA : Tryptone-Soja Agar
UE : Union Européenne
UFC : Unité Formant Colonie
US : United States
UV : Ultraviolet-Visible
ZTM : Zone de Transfert de Masse

Résumé

L'industrie de tannage est l'un des secteurs à grande importance dans l'économie du Maroc. Cependant, la consommation de quantités énormes des eaux lors des opérations de traitement du cuir et le rejet d'effluents non traités influence l'équilibre écologique d'une façon négative. Dans ce contexte et dans le cadre d'une stratégie écologique, l'objectif de cette étude est l'exécution de l'adsorption et de la coagulation-floculation, comme procédés d'épuration d'un effluent composite de la tannerie tout en offrant des solutions économiques ; via le développement de matériaux naturels à coût très abordable.

La caractérisation physicochimique des effluents composites de deux tannerie, Dokkarat (TD) et Aïn Nokbi (TA) montrent que la majorité des paramètres mesurés, à savoir ; la CE, la DBO5, la DCO, la MES, les formes azotées, les sulfates et les orthophosphates, présentent des valeurs élevées qui dépassent largement les normes de rejets marocaines. Alors que la caractérisation microbiologique indique une absence totale des germes d'origine fécale. Les différents résultats de la caractérisation des trois matériaux adsorbants par DRX, IRTF et MEB-EDX, ont permis de montrer que les sables marins (SM) et les cendres de mâchefers CM se caractérisent par leur forme poreuse et cristalline riche en quartz et en calcite, alors que les cendres volantes (CV) présentent des gaines ayant une structure sphérique, notamment, riche en quartz en calcite et en mullite. La caractérisation physicochimique des deux coagulant PA et FN et de l'agent floculant HE a montré que le caractère coagulant et celui de floculant est assuré grâce à leur haute teneur en glucides et en protéines.

Les résultats de l'optimisation montrent que le système à adsorbeurs unique (SAU) est plus efficace pour l'élimination de la coloration. En effet, pour les trois adsorbants, le taux de décoloration atteint des valeurs maximales proches de 100% pour une granulométrie entre 80 et 100 µm, un débit de l'ordre de 15 $mL.min^{-1}$ et pour une hauteur du lit qui varie entre 7 et 11 cm. Par contre, l'utilisation des systèmes à adsorbeurs multiples (SAM) a permis l'obtention d'un effluent avec des valeurs caractéristique des polluants qui se rapproche davantage des normes de rejets nationales. La meilleure réduction de la DCO a été obtenue pour les cendres volantes et a permis d'atteindre une valeur de 277 mg d'$O_2.L^{-1}$ qui est inférieure à la valeur législative de 500 mg d'$O_2.L^{-1}$. Alors que, le procédé de coagulation floculation, a rassuré, après optimisation, une excellente diminution de la DBO5 avec des valeurs de 0, 43 et 46 mg d'$O_2.L^{-1}$ pour les trois coagulants SA, PA et FN respectivement.
La modélisation statistique et l'analyse de régression avec un niveau de confiance de 95% ont permis de confirmer la signification statistique des traitements déployés et de valider les modèles avec des coefficient de détermination R^2 proches de 1.
Les résultats suggèrent que la réutilisation des biomasses durables peut être une démarche économique pour l'élimination des différents polluants des eaux usées complexes et fortement chargés comme ceux provenant de l'industrie de tannage.

Mots clés : effluents de la Tannerie ; adsorption continue ; coagulation floculation ; biomasse durable ; optimisation ; modélisation ; IRTF ; DRX ; MEB-EDX : ICP ; UV.

Abstract

The tanning industry is one of the most important sectors in the Moroccan economy. However, the consumption of huge amounts of water during the leather processing operations and the discharge of untreated effluents influence the ecological balance in a negative way. In this context and in the scope of an ecological strategy, the objective of this study is the implementation of adsorption and coagulation-flocculation as wastewater treatment processes for a composite tannery effluent while offering economical solutions; through the development of natural materials at very affordable cost.

The physicochemical characterisation of the composite effluents of two tanneries, Dokkarat (TD) and Aïn Nokbi (TA) show that the majority of the measured parameters, namely; EC, BOD5, COD, TSS, nitrogenous forms, sulphates and orthophosphates, present high values which largely exceed the Moroccan discharge standards. While the microbiological characterisation indicates a total absence of faecal germs. The different results of the characterization of the three adsorbent materials by XRD, FTIR and SEM-EDX, allowed to show that the marine sands (MS) and the bottom ash (BA) are characterized by their porous and crystalline form rich in quartz and calcite, whereas the fly ashes (FA) present sheaths having a spherical structure, in particular, rich in quartz, calcite and mullite. The physicochemical characterisation of the two coagulants PA and FN as well as the flocculating agent HE showed that the coagulating and the flocculating character is ensured due to their high carbohydrate and protein content.

The results of the optimisation show that the single adsorber system (SAU) is more effective in removing coloration. Indeed, for the three adsorbents, the decolourisation rate reaches maximum values close to 100% for a particle size between 80 and 100 μm, a flow rate of the order of 15 $mL.min^{-1}$ and for a bed height that varies between 7 and 11 cm. On the other hand, the use of multiple adsorber systems (SAM) allowed the obtaining of an effluent with characteristic values of the pollutants that were closer to the national discharge standards. The best COD reduction was obtained for fly ash, achieving a value of 277 mg $O_2.L^{-1}$ which is lower than the legislative value of 500 mg $O_2.L^{-1}$. Whereas, the flocculation coagulation process, after optimisation, provided an excellent reduction in BOD5 with values of 0, 43 and 46 mg $O_2.L^{-1}$ for the three coagulants SA, PA and FN respectively.

Statistical modelling and regression analysis with a 95% confidence level confirmed the statistical significance of the treatments deployed and validated the models with coefficient of determination R^2 close to 1.

The results suggest that sustainable biomass reuse can be a cost-effective approach for the removal of various pollutants from complex and highly loaded wastewater such as those from the tanning industry.

Keywords: Tannery effluents; continuous adsorption; coagulation flocculation; sustainable biomass; optimisation; modelling; FTIR; XRD; SEM-EDX; ICP; UV.

خلاصة

تعتبر صناعة الدباغة من أهم القطاعات في الاقتصاد المغربي. كما انها تصنف من أكثر القطاعات التي تستهلك كميات هائلة من المياه أثناء عمليات معالجة الجلود. ولكن، تصريف نفايات الدباغة السائلة والغير معالجة يؤثر على التوازن البيئي بطريقة سلبية. في هذا السياق وضمن إطار إستراتيجية بيئية، الهدف من هذه الدراسة هو استخدام تقنية الامتزاز وتقنية التخثر-التلبد في عمليات تنقية النفايات السائلة المركبة والناتجة عن مصانع الدباغة. كما تحث هذه الدراسة على تدبير حلول اقتصادية؛ من خلال إعادة تدوير مواد طبيعية بتكلفة مناسبة.

أظهر التوصيف الفيزيو-كيميائي للمخلفات السائلة المركبة، الناتجة عن كل من مدبغة الدكارات (م.د) ومدبغة عين النقبي (م.ع) أن غالبية المؤشرات التي تم قياسها ومن ضمنها؛ الموصلية الكهربائية، الاحتياج البيولوجي من الاوكسيجين، الاحتياج الكيميائي من الاوكسيجين، الجزيئات العالقة، النيتروجينات، الكبريتات والفوسفات، تتواجد بتراكيز عالية ولا تمتثل إلى حد كبير لمعايير التصريف المغربية. في حين أن التوصيف الميكروبيولوجي يشير إلى غياب كامل للجراثيم البرازية. أظهرت نتائج التوصيف بواسطة (DRX)، (SEM-EDX) و (IRTF) لمختلف المواد الممتزة، أن الرمال البحرية (ر.ب) ورماد الجمر (ر.ج) تتميز بتركيبتها البلورية، في حين أن الرماد المتطاير (ر.م) يتصف بحبيبات ذات بنية كروية، على وجه الخصوص، غنية بالكوارتز والكالسيت والموليت. أظهر التوصيف الفيزيائي الكيميائي لمخثرات الرطمة والباميا والحلبة أن طابع التخثر لهاته المواد وخاصية الندف مكفولان بفضل محتواها العالي من الكربوهيدرات والبروتين.

أظهرت نتائج الدراسة التحسينية أن نظام الامتزاز الاحادي العمود هو الأكثر كفاءة في معالجة المياه العادمة لمصانع الدباغة. فبالنسبة للممتزات الثلاثة، يصل معدل تخفيض اللون إلى قيم قصوى قريبة من 100٪ وذلك باستعمال الحبيبات الصغيرة التي يتراوح قطرها بين 80 و100 ميكرومتر، ومعدل التدفق بترتيب 15 مليلتر في الدقيقة وارتفاع السريرالممتز الذي يتراوح بين 7 و11 سنتمترا. من ناحية أخرى، فإن استخدام أنظمة الامتزاز المتعددة الاعمدة يتيح فرصة أكبر للحصول على مياه عادمة ذات قيم اقل تركيزا لمعظم الملوثات الكيميائية والتي تكون أقرب إلى معايير التصريف الوطنية. تم الحصول على أفضل تخفيض الاحتياج الكيميائي من الاوكسيجين و دلك باستعمال الرماد المتطاير حيث مكن هذا الاخير من تحصيل قيمة $277\ mg\ d'O_2.L^{-1}$ وهي أقل من القيمة التشريعية البالغة $500mg\ d'O_2.L^{-1}$. في حين أن عملية تخثر-التلبد سمحت بعد تحسين ظروف التشغيل، بانخفاض مهول في الاحتياج البيولوجي من الاوكسيجين بقيم 0 و43 و46 $mg\ O_2.L^{-1}$ لمواد التخثر الثلاثة الشب و الرطمة والحلبة على التوالي.

أكدت النمذجة الإحصائية وتحليل الانحدار بمستوى ثقة 95٪ الأهمية الإحصائية لتقنيات التنقية التي تم استعمالها والتحقق من صحة النماذج باستخدام معاملات تحديد R^2 قريبة من 1.

وشهدت النتائج على أن إعادة استخدام الكتلة الحيوية المستدامة يمكن أن يمثل نهجًا اقتصاديًا للتخلص من مختلف الملوثات المتركزة من المياه العادمة المعقدة والشديدة الشحن مثل تلك القادمة من صناعة الدباغة.

الكلمات الرئيسية: المياه العادمة الناتجة عن الدباغة. الامتزاز المستمر؛ التخثر-التلبد؛ الممتزات المستدامة؛ التحسين؛ النمذجة؛ IRTF؛ DRX؛ SEM-EDX ؛ ICP؛ UV

Introduction Générale

Introduction générale

L'eau est l'élément essentiel de tous les processus socio-économiques, quel que soit le degré de développement de la société. La croissance démographique, le développement économique et le changement climatique ont entraîné une augmentation constante de la demande en eau et, par conséquent, des pressions sur les réserves en eau douce de la planète (Chowdhary et al., 2018) (Moufid et al., 2021). De nombreuses régions du monde sont confrontées à la pénurie d'eau (Falkenmark et al., 2009) .Dans le rapport Global Risks 2015 du Forum économique mondial, la crise de l'approvisionnement en eau a été identifiée comme le top 1 des risques à fort impact pour notre époque actuelle (World Economic Forum, 2015).

Le secteur de l'eau au Maroc est confronté également à des défis sérieux quant à la pénurie d'eau, qui affecte le développement du pays. En sus de ce qui précède, la pollution est devenue de plus en plus un facteur crucial causant de graves dommages à la santé humaine, aux écosystèmes aquatiques, aux animaux et à l'environnement (Ait Kadi and Ziyad, 2018).

La ville de Fès, dont les activités comptent parmi celles qui posent un problème majeur de pollution. Cette métropole impériale et touristique du Maroc, est parmi les gros pollueurs avec une part très importante (Moufid et al., 2021). Ses rejets représentent 40% de la pollution totale dans le bassin versant du Sebou (Dra et al., 2019). En effet, les différents types de rejets d'eaux provenant d'activités, domestiques, agricoles et industrielles, qui se déversent dans la rivière, la rend trop contaminée (Perrin et al., 2014).

Le bassin du Sebou abrite de nombreuses unités industrielles, très diversifié et concentrées notamment dans les provinces et les wilayas de Fès, Meknès, Kenitra et Sidi Kacem. Cependant, l'activité de tannage est parmi les premiers secteurs responsables d'une pollution toxique (Perrin et al., 2014).

Certes, l'industrie du tannage est l'un des secteurs les plus actifs dans la ville de Fès. Son rôle dans l'économie globale du pays ainsi que celui local est loin d'être négligeable (FEDIC, 2016). En revanche, les problèmes générées par cette activité prennent de plus en plus d'ampleur (Chowdhury et al., 2015), surtout avec la multiplication du nombre de ces unités qui présentent en totalité 58 tanneries modernes et traditionnelles réparties dans 3 quartiers dont, l'ancienne Médina, Ain Nokbi, et Dokkarate (FEDIC, 2016).

Le tannage s'effectue généralement par une série d'opérations très différentes. Ces opérations mécaniques qui consomment des agents chimiques et non-chimiques sont à l'origine d'un effluent à paramètres physico-chimiques difficilement biodégradables (China et al., 2020). L'évacuation non contrôlée de ces déchets liquides par manque des stations d'épuration ou par des stations non opérationnelles, aboutit à la pollution des eaux de surface et des eaux souterraines ce qui présente un véritable danger pour toutes les formes de vie (Chowdhury et al., 2015).

A ce propos, l'augmentation de la demande en eau et l'évolution de la législation sur les rejets industriels incitent les scientifiques et les autorités sanitaires à consacrer des efforts accrus afin de trouver une méthode conventionnelle approuvée de traitement des eaux usées. Les méthodes chimiques et physiques telles que l'oxydation, l'ozonation, précipitation l'échange d'ions, la flottation, l'osmose inverse, la filtration et l'électrocoagulation sont largement utilisées dans les processus de traitement (Muibat Diekola Yahya et al., 2020). Cependant, ces dernières, ont été récemment jugées insuffisantes et inadaptées car elles présentent des facteurs limitants majeurs dont, la nécessité d'utiliser beaucoup d'énergie et de grandes quantités de réactifs chimiques, les coûts opérationnels élevés, la faible efficacité de l'élimination, la génération de sous-produits toxiques et de boues, la difficulté de mise en œuvre et l'exigence d'une durée importante (Hernández-Abreu et al., 2020)(Azoulay et al., 2020; Díaz-Blancas et al., 2020; Reske et al., 2020).

En outre, des méthodes biologiques sont utilisées dans le traitement des eaux usées, mais sont insuffisantes pour éliminer certaines substances non biodégradables. De plus, La présence de substances toxiques dans les eaux usées inhibe l'effet épurateur et empêche la croissance des micro-organismes utilisés dans le traitement biologique (Lippi et al., 2018).

C'est ainsi, l'intérêt d'utiliser des matériaux durables issus de sources renouvelables telles que les déchets agro-industriels et les biomasses, car il s'agit de matériaux largement disponibles à faible coût et capable de remplacer les produits chimiques (Elmountassir et al., 2019)(Hernández-Abreu et al., 2020)(Achazhiyath Edathil et al., 2020).

Dans le même contexte et dans le cadre d'une stratégie écologique, l'objectif de cette étude est l'exécution de l'adsorption et la de coagulation-floculation, comme procédés d'épuration des effluents de la tannerie, qui offrent une solution économique en développant des matériaux naturels à un coût très abordables.

Pour atteindre cet objectif, nous nous sommes focalisés sur :

- la caractérisation physico-chimique et microbiologique de l'effluent de la tannerie afin de vérifier l'impact négatif de ces derniers sur la qualité des eaux du bassin de Sebou ;
- la caractérisation physico-chimique des matériaux durables utilisés dans les traitements pour avoir une idée sur leur composition et leur mode d'action.
- l'étude préliminaire relative à l'optimisation des traitements afin d'améliorer les performances épuratoires ;
- la modélisation statistique des traitements déployés pour valider le choix des systèmes de traitement mis en place et pour étudier les relations entre leurs paramètres.

Le présent mémoire s'articule autour de trois grandes parties :

La première partie est consacrée à une synthèse bibliographique approfondie et actualisée comportant trois chapitres., dont le premier présente un aperçu général sur les activités de tannage et leur impact sur l'environnement. Le deuxième décrit l'aspect règlementaire et la législation relative aux limites de rejets des eaux usées. Enfin le troisième chapitre traite les procédés de dépollution déployés à l'échelle du laboratoire afin de traiter les effluents de tannage.

La deuxième partie, s'intéressera à l'étude du matériel utilisé, aux différentes méthodes exploitées pour la caractérisation du matériel biologique ainsi qu'aux différents essais expérimentaux pour l'optimisation et la modélisation des conditions opératoires de traitement.

Dans la troisième partie nous présenterons les résultats obtenus répartis en quatre grands volets :

- ✓ Le premier volet consiste à faire un suivi temporel et une caractérisation des effluents composites obtenus à partir de deux tanneries modernes afin d'évaluer leur qualité générale.
- ✓ Le deuxième volet est destiné à la caractérisation globale des trois adsorbants utilisés, à savoir, les sables marins, les cendres de mâchefers et les cendres volantes. Pour aboutir à un meilleur taux d'abattement, une optimisation des paramètres de l'adsorption continue en utilisant un système à adsorbeur unique et un autre à adsorbeurs multiples a été aussi traité dans ce chapitre.
- ✓ Le troisième volet présente les résultats de la caractérisation des agents coagulants ; *Parkinsonia aculeata* et *Trigonella foenum-graecum* et l'agent floculant ; *Hibiscus esculentus*. Il consiste également à une optimisation des paramètres de fonctionnement du système de la coagulation-floculation.

- ✓ Le quatrième et le dernier volet consiste à utiliser une méthode de conception statistique telle que la méthode de surface de réponse (RSM) pour déterminer les principaux effets individuels et étudier l'interaction entre les variables du processus d'adsorption continue et de coagulation-floculation avec un nombre minimum d'expériences.
- ✓ Enfin, le manuscrit se termine par une conclusion générale et perspectives.

Partie 1 : Synthèse bibliographique

Chapitre 1 : Approche descriptive sur l’activité de tannage

Partie 1 : Synthèse bibliographique

Chapitre 1 : Approche descriptive sur l'activité de tannage

Introduction

La pollution de l'eau est considérée comme étant l'une des problèmes majeurs à l'échelle mondiale. La détérioration de la qualité de l'eau peut être à l'origine d'une perturbation entière de l'écosystème qui mène à des résultats terribles influençant principalement la santé de l'homme et l'équilibre écologique des milieux naturels. Selon le type des activités et la nature des rejets qui en résultent, trois principaux types peuvent être distingués dont la pollution agricole, domestique et industrielle. Au Maroc, le bassin du Sebou est l'une des ressources en eau les plus importantes. Ce dernier abrite de nombreuses unités industrielles concentrées notamment dans les provinces et les wilayas de Fès, Meknès, Kenitra et Sidi Kacem. Fès compte parmi les villes qui posent le majeur problème de pollution (Moufid et al., 2021) avec des rejets qui représentent 40% de l'impact total. Le secteur industriel est très diversifié dans cette ville, et l'activité de tannage est parmi les premiers secteurs responsables de cette pollution toxique (Dra et al., 2019). En effet, ce dernier nécessite la consommation d'énormes quantité d'eau pour son processus de production (Mendoza Bobadilla et al., 2021) et par conséquent, génère des effluents qui comptent parmi les plus chargés en polluants organiques et inorganiques, telles que les sulfures, la matière en suspension, les colorants ainsi que la présence du chrome et d'autres éléments traces métalliques (Chowdhury et al., 2015). A titre d'exemple, il faut entre 25 et 80 litres d'eau pour traiter 1 kg de peaux (C. Swartz et al., 2017).

I. Généralité sur l'industrie du cuir

L'industrie du cuir est une entreprise séculaire qui fournit un large éventail de produits de consommation tels que les chaussures, les vêtements et les sacs, en transformant les déchets de l'industrie alimentaire en une gamme de produits finaux désirables, utiles et durables (Saxena et al., 2016; Viñas Sendic, 1995). Cette industrie joue un rôle important dans l'économie nationale de nombreux pays en développement comme l'Inde, la Chine, la Turquie, le Brésil, l'Éthiopie, le Pakistan et le Bangladesh (Hassen and Woldeamanuale, 2017; Juel et al., 2017; Khan et al., 2013; Kılıç et al., 2018; Kumar Gupta et al., 2018; Rigueto et al., 2020; Zhao and Chen, 2019). Environ 22 700,5 M ft^2 de cuir sont produits chaque année dans le monde (FAO, 2016), et le commerce mondial pour le secteur du cuir est estimé à 100 milliards de dollars US par an (office des changes, 2019). La demande de cuir et de produits en cuir est en constante augmentation et indépendante de l'offre. Les États-Unis, l'Allemagne et d'autres pays européens sont les principaux importateurs, tandis que des pays comme l'Inde, la Chine, le Pakistan, l'Égypte, le Brésil, la Thaïlande et l'Indonésie sont les principaux exportateurs de cuir et de produits fabriqués en cette matière (De Koning, 2020)(EDEC, 2015).

I.1. Industrie du cuir au Maroc

Dans un contexte international complexe, le travail du cuir qui est une tradition ancestrale au Maroc s'inscrit dans une politique de renforcement de sa compétitivité pour une meilleure restructuration de son industrie. En effet, la réputation du traitement du cuir au Maroc est bien acquise grâce au savoir-faire traditionnel, à l'exploitation de sa matière première, à la disponibilité de la main-d'œuvre qualifiée et à l'utilisation de technologies de haut niveau (Alaoui et al., 2012)(Amadeus, 2014).

L'industrie Marocaine du cuir est un élément non négligeable du secteur qui joue un rôle prépondérant dans l'économie nationale et qui a connu un développement important aussi bien au niveau de la transformation des produits qu'au niveau des exportations depuis le début des années 80. Selon les derniers chiffres de la Fédération des industries du cuir (FEDIC, 2016), cette dernière compte actuellement 295 unités environ qui englobent les petites industries artisanales et certaines structures informelles et emploie plus de 20500 salariés de façon formelle dans diverses activités notamment la tannerie, la maroquinerie et les vêtements de cuir et dans une mesure plus importante la chaussure tournée principalement vers l'extérieur. Sa production est évaluée à plus de 3 Milliards de Dh, associée d'une valeur ajoutée dépassant 1 Milliard avec un montant d'investissement estimé à 130 Millions de Dh. 58% de cette production est destinée à l'export, dont le principal marché d'exportation est l'Europe, et ce, en raison de sa proximité géographique (EDEC, 2015).

Au Maroc, le secteur du cuir fait partie des trois domaines porteurs, retenus par le programme EDEC et comporte les sous-filières suivantes (Figure 1) :

- La Tannerie
- La Chaussure
- La Maroquinerie et l'Habillement

La chaussure représente le produit phare avec 80% des exportations. Les cuirs et les peaux ayant subi une opération de tannage arrivent en deuxième position avec 12%. Enfin, les produits de maroquinerie et de vêtements représentent 8% des exportations (EDEC, 2015).

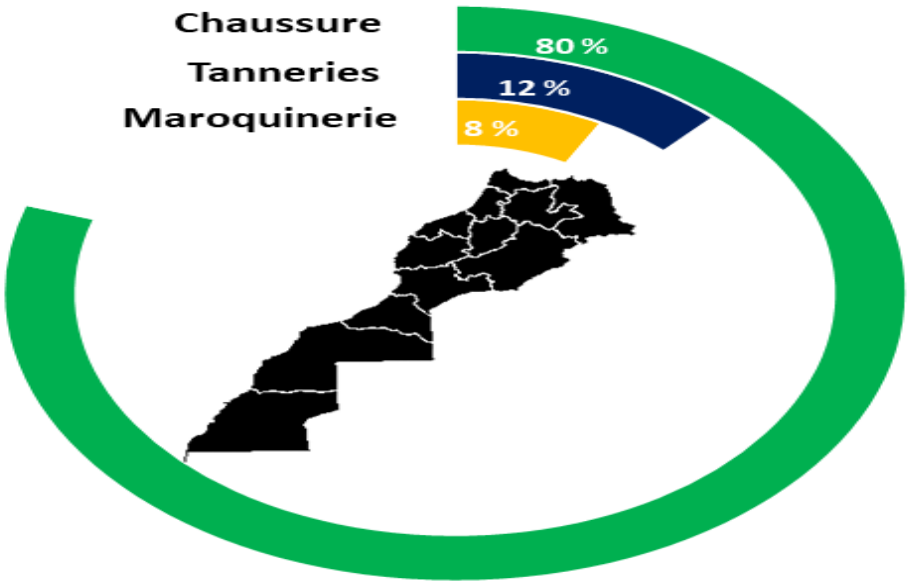


Figure 1. Répartition des exportations du secteur du cuir par branche en 2013 (EDEC, 2015).

I. 2. Secteur de tannage

Le secteur du tannage est l'un des plus anciens domaines industriels connu dans le monde. Dans l'Antiquité, les activités de tannage étaient organisées pour répondre à la demande locale de chaussures en cuir, de tambours et d'instruments de musique. Avec l'accroissement de la population, la demande croissante de cuir et de ses produits a conduit à la création de grandes tanneries commerciales.

I.3. Secteur de tannage au Maroc

Dans le cadre du processus de la modernisation compétitive de l'économie marocaine, le statut de l'industrie du cuir, en particulier de la tannerie, est préoccupant, et ce, en raison du poids économique qu'elle représente et des défis auxquels elle est confrontée. La fabrication du cuir s'effectue dans 59 unités industrielles réparties dans plusieurs villes marocaines avec un volume total estimé à plus de 450 millions de dirhams, dont près de 80% à destination de l'export (EDEC, 2015). La ville de Fès est considérée comme le premier acteur industriel de tannage à l'échelle nationale suivie de Casablanca avec un pourcentage de 63% et 22% respectivement (EDEC, 2015). La Figure 2 représente les pourcentages des activités de tannage dans certaines villes du Maroc.

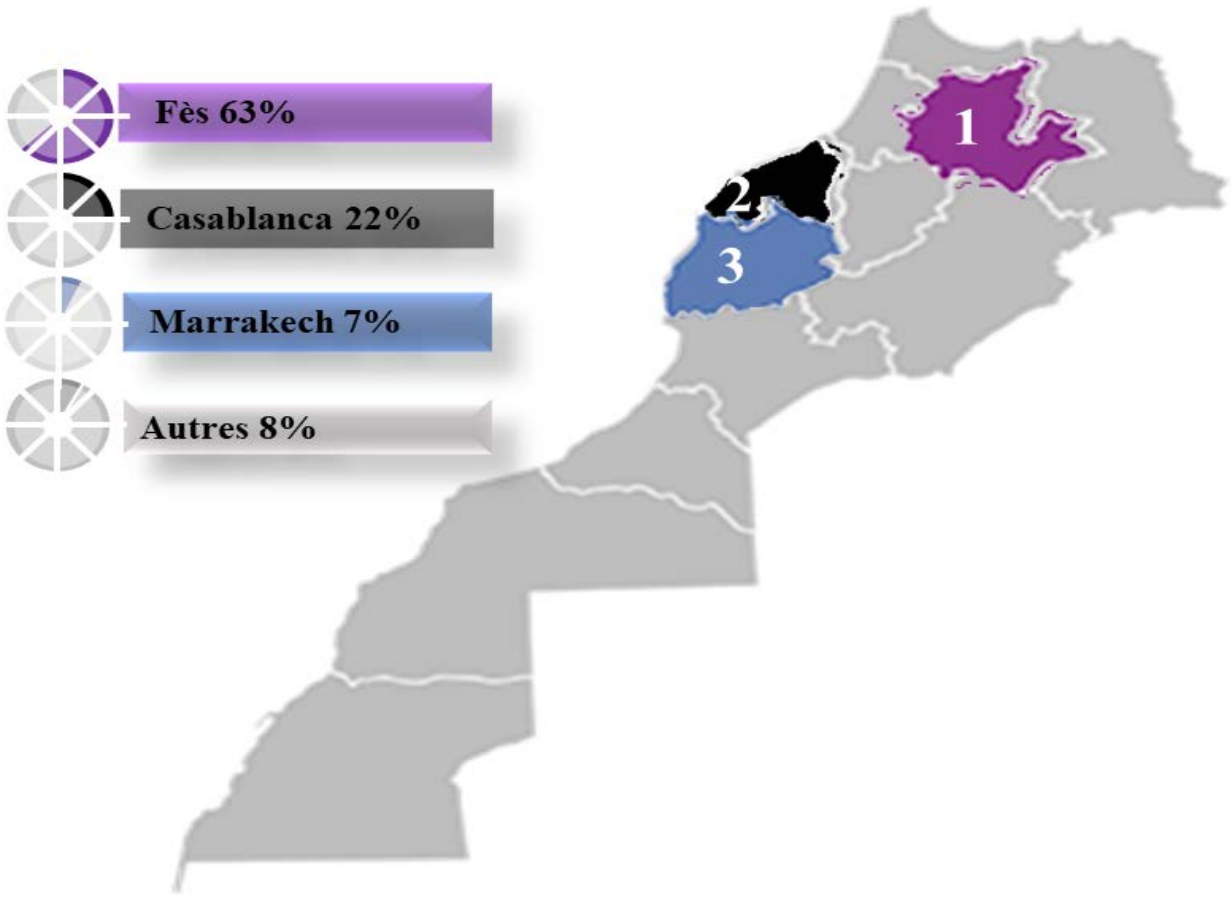


Figure 2. Localisation nationale des acteurs industriels de cuir (EDEC, 2015).

Selon les statistiques du ministère de l'Industrie, la tannerie représente environ 22,5% de l'industrie du cuir dont 70% sont destinées au traitement des peaux d'ovins et de caprins, et 30% au traitement des peaux de bovins. Elle représente également 36,6% de la production et 34,8% des exportations du secteur (EDEC, 2015). Cependant, sa contribution à l'emploi n'est que de 12,5% et son apport à l'investissement est de 12,3%. Hormis le chiffre d'affaires et la valeur ajoutée, ces deux derniers chiffres sont en baisse et stagnent tout au plus. Du point de vue de la stratégie de développement, l'intégration de la tannerie se heurte à un problème fondamental tant par l'absence de structure de collecte des peaux dans les processus en amont, que par les pratiques de certains opérateurs du secteur. Cela rend les possibilités de tarification et de cotation des peaux brutes particulièrement opaques (EDEC, 2015).

II. Approche descriptive sur les étapes du tannage

La tannerie est parmi les industries les plus anciennes dont le principe est basé sur l'imitation de la fonction morphologique des peaux pendant la vie de l'animal, tout en assurant une thermorégulation, un échange gazeux et une protection contre toutes sortes d'infections. Son objectif consiste à rendre la matière première non putrescible, à améliorer sa durabilité et à transformer les cuirs verts et les peaux d'animaux en produit fini (Beghetto et al., 2013) qui servira par la suite comme matière

première principale pour la production de divers articles industriels (Pinto et al., 2019). La chaîne de production pour la transformation des peaux d'animaux en cuir comme illustré sur la Figure 3, comprend quatre phases très différentes, mais corrélées (China et al., 2020) qui sont :

1- les opérations de pré-tannage ;

2- les opérations de tannage ;

3- les opérations de post-tannage ;

4- les opérations de finition.

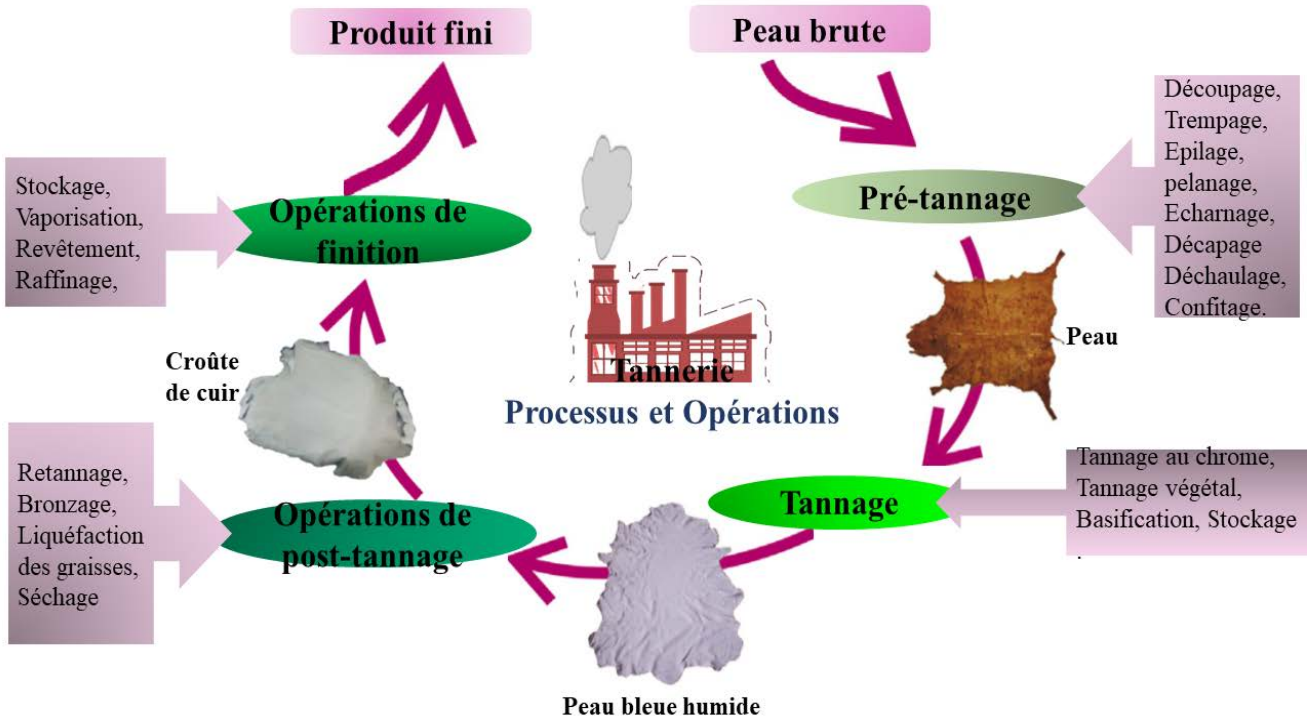


Figure 3. Chaîne de production pour la transformation des peaux d'animaux en cuir fini.

Il existe deux procédés différents de tannage : Le premier artisanal appelé aussi végétal, considéré comme le plus ancien, basés sur l'utilisation de produits naturels et le deuxième moderne, appelé non végétal, basée sur l'utilisation de produits chimiques. Certes, dans ce dernier les opérations sont mécaniques et ne durent pas longtemps par conséquent, le rendement de production est généralement beaucoup plus important. Cependant, l'effluent généré par ce dernier est à la fois particulier et complexe en raison des multiples combinaisons d'agents chimiques consommés. Dans la section suivante nous allant donner une aperçue générale détaillées sur le procédé de tannage non végétale et ses principales opérations, vue la grande quantité de pollution engendrée par les peaux elle mêmes et par les réactifs chimiques.

II.1. Opérations de pré-tannage

L'opération de pré-tannage est l'étape la plus délicate, basée sur la consommation d'une grande quantité d'eau d'où son nom de travail de rivière. Elle consiste à éliminer les parties non utiles de la peau à savoir, les tissus graisseux, l'épiderme, les poils et le tissu sous-cutané afin de la préparer aux étapes suivantes de tannage. Cette opération comprend les procédés suivants : la conservation, le trempage, l'épilage, le pelanage, le déchaulage-confitage et le décapage.

II.1.1. Traitement et conservation

En absence de conservation les peaux brutes, récoltés à partir des abattoirs, subissent généralement une putréfaction déclenchée soit par des bactéries saprophytes, soit par des bactéries opportunistes de l'environnement (Castellanos-Arévalo et al., 2015). Ces dernières, stimulent l'autolyse du collagène contenu dans la peau provoquant ainsi la dégradation des protéines en acides aminés (Kavitha and Ganapathy, 2015). Par conséquent, il y a une dégradation de la peau et production de l'ammoniac (Covington, 2009) . Afin de remédier à la putréfaction des peaux et pour préserver la qualité de la matière première, il est nécessaire de procéder à une étape primordiale appelé traitement et conservation qui reposent sur différentes techniques ; toutes basées sur la réfrigération, le séchage, le salinage, etc. ; qui ont pour but d'empêcher la croissance de ces bactéries et de prévenir la détérioration des cuirs jusqu'au moment de transformation, de transport ou de stockage (Gaidau et al., 2021)(Wu et al., 2017).

II.1.2. Trempage

Le trempage est le premier procédé appliqué à la matière première. L'objectif principal de cette étape est d'éliminer toutes sortes de déchets, du sang ou des protéines non structurelles et d'inverser l'opération de salage (Das et al., 2007). En outre les peaux vertes trempées se détendent complètement après trempage et sont soumises aux différents agents naturels, chimiques et non chimiques qui seront ajoutés à des stades ultérieurs (Al-Jabari et al., 2021; Covington, 2009).

II.1.3. Épilage

La dépilation est le processus qui consiste à enlever les poils de la peau entraînant donc leur chute et leur dissolution (Korpe and Rao, 2021). C'est souvent l'un des aspects les plus sales du traitement du cuir, à cause des charges polluantes très importantes et de l'odeur générée par le sulfure employé et par la décomposition des protéines (Tamersit and Bouhidel, 2020).

II.1.4. Pelanage

Le pelanage implique l'utilisation de diverses substances chimiques alcalines comme la chaux afin de conditionner les cuirs et les peaux brutes. Lors de cette phase, le milieu alcalin attaque la kératine, provoquant un gonflement de ces dernières (Covington, 2009; Kavitha and Ganapathy, 2015).

II.1.5. Déchaulage confitage

Les étapes du déchaulage et du confitage sont traditionnellement considérées comme indissociables. L'étape du déchaulage permet de solubiliser la chaux résiduelle, par ajout des sels d'ammonium, de chlorures et de sulfates et de réduire le niveau du pH, ce qui rendra aux peaux vertes toute leur épaisseur d'origine (Zhang, 2016)(Zeng et al., 2018). Par ailleurs, l'étape de confitage va permettre d'améliorer les caractéristiques du produit fini en lui donnant une texture plus souple, par l'ajout des enzymes qui vont digérer et dissoudre des éléments spécifiques de la peau comme les protéines non structurelles (Zhang, 2016).

II.1.6. Décapage

Le décapage est la dernière étape du travail de rivière (Covington, 2009) qui a pour objectif la conservation prolongée de la peau. Cette phase préliminaire est basée sur le trempage de ces dernières dans des solutions acides avec un pH de l'ordre de 2,8 à 3,5 pour assurer une meilleure absorption des matières tannantes dans l'étape qui suit qui est l'opération de tannage (Jia et al., 2016).

II.2. Opération de tannage

Le tannage aux sels de chrome (III) est actuellement l'une des techniques les plus courantes, basée sur le trempage dans des solutions chargées en sels de chrome, pendant une durée déterminée qui varie d'une unité à une autre. Pratiquement 90 % de la production mondiale du cuir est tanné de cette manière en raison de sa qualité et de sa vitesse d'exécution supérieure à celle du tannage végétal (R. Zhu et al., 2020). Durant cette étape, le Cr^{3+} réagit avec les groupes carboxyles du collagène de la peau pour former des liaisons de coordination solides, ce qui entraînera la réticulation des fibres de collagène et la transformation du cuir brut fragile en un cuir non putrescible (Xia et al., 2019).

II.3. Opérations de post-tannage

Le terme "post-tannage" fait référence aux étapes de traitement par voie humide pour renforcer les propriétés et les performances du cuir (Hansen et al., 2021b). Il implique trois procédés génériques qui sont :

- Le processus de retannage qui consiste au re-trempage du cuir dans de nouvelles solutions chargées en chrome afin d'ajuster son caractère ultime telles que sa texture et sa résistance.

- L'étape de bronzage est nécessaire pour conférer au cuir une couleur dense et opaque par l'application de teinture et de colorants essentiellement de nature azoïque.

- Le processus de liquéfaction de la graisse, qui va donner au cuir sa souplesse et sa douceur. Pour ce faire, ce dernier est traité souvent avec des huiles sulfonées ou sulfatées, qui réagissent avec la structure fibreuse du collagène et l'empêchent de coller (Covington, 2009).

A la fin du traitement, le cuir est séché afin d'éliminer tout excès d'humidité (Hansen et al., 2021a, 2020).

II.4. Opérations de finissage

La finition consiste à appliquer une couche de vernis sur la surface du cuir afin de lui conférer une protection contre les taches, l'eau, le frottement et la lumière. Elle consiste également à assurer un certain nombre de caractères esthétique tels que la brillance, la couleur, le toucher et le relief afin d'avoir un produit final qui répond aux caractéristiques recherchées ; selon le type de son utilisation ultérieure (CD Swartz et al., 2017).

Généralement, le processus de tannage, nécessite au moins 300 kg de produits chimiques pour traiter une tonne de peaux. Cette énorme quantité de produits chimiques finie en partie dans les rejets des tanneries ; appelées effluents ; causant plusieurs altérations dont l'eutrophisation du milieu aquatique (China et al., 2020)(Dixit et al., 2015; Durai and Rajasimman, 2011).

III. Effluents de la tannerie

Malgré l'influence économique importante des industries du cuir, les effluents des tanneries font partie des polluants dangereux de l'industrie. En effet ces derniers contiennent des fragments solides et sont chargés de produits chimiques dangereux tels que les composés du chrome, les tanins synthétiques, les huiles, les graisses, les résines, les biocides et les détergents. Ils contribuent également dans l'émission de certains gaz nocifs. Suite à la pollution excessive qu'elle génère, l'industrie du cuir reste un facteur non négligeable dans la dégradation de la qualité des eaux rejetées surtout avec des niveaux élevés de la DBO5, de la DCO et des PO_4^{3-} (Meriç et al., 2005; Dixit et al., 2015; Taghipour & Jalali, 2016; Kanagaraj & Elango, 2019).

III.1. Déchets solides

L'industrie de la tannerie est réputée pour l'énorme quantité de déchets solides (DS) qu'elle introduit (Fathima et al., 2014). En 2009, six millions de tonnes de déchets solides ont été générées par les industries de la tannerie dans le monde entier (Onukak et al., 2017). En effet, les DS sont, en grande partie, des fragments organiques biodégradables contenant plus de 90 % de collagène et des fragments organiques non facilement biodégradables, des graisses et des impuretés mineures.

En outre, le tannage au chrome produit une quantité considérable de DS sous forme de copeaux de cuir tanné au chrome, des résidus de finition et de la poudre de polissage qui sont générés lors des processus correspondants. Les copeaux de cuir tannés au chrome représentent à eux seuls environ 75% des déchets solides (Erdem & Özverdi, 2008; L. I. D. da Silva et al., 2011) et ne sont pas dégradables en raison des fortes liaisons de réticulation formées entre le chrome et le collagène (Dixit et al., 2015; Sreeram and Ramasami, 2003). Ils posent alors des problèmes similaires à ceux des déchets plastiques dans les décharges (Sreeram & Ramasami, 2003; Rahman et al., 2014). En

plus de leur problème de biodégradabilité, s'ajoute la quantité excessive du chrome qu'ils contiennent. Ce problème est alarmant dans les pays en développement où les technologies de récupération du chrome à partir de ce type de déchets ne sont pas facilement accessibles (Saxena et al., 2016)(Sathish et al., 2019).

La majeure partie des DS provient des opérations de pré-tannage telles que l'écharnage, le découpage, l'épilage ainsi que du nettoyage et le reste provient de l'étape de tannage. Généralement, entre 45 et 75 % des peaux brutes traitées finissent sous forme de DS (Onukak et al., 2017). Généralement, le traitement d'une tonne métrique de peaux de vache salées par voie humide produit 200 kilogrammes de cuir fini, ainsi que 250 kilogrammes de déchets solides tannés et 350 kilogrammes de déchets solides non tannés et les 200 kilogrammes restants seront rejetés dans les eaux usées. La pollution de l'environnement se développe autour de ces industries, en raison de l'utilisation inadéquate, ou dans certains cas, au manque de moyens permettant la régénération de ces déchets (Selvaraj et al., 2019).

III.2. Déchets liquides

Avec le développement de l'industrie de la tannerie, les eaux usées des tanneries sont devenues l'une des principales sources de pollution industrielle, surtout que la quantité produite chaque année est d'environ 300 millions de tonnes et que cette énorme quantité en eau de traitement peut être associée à une charge organique élevée en termes de DCO, d'azote organique, de soufre, de produits chimiques, de niveaux élevés de solides en suspension et de métaux lourds. Cela signifie que les eaux usées des tanneries contiennent une variété de polluants. En outre, elles sont fortement alcalines et salines (Giaccherini et al., 2017; Zhao and Chen, 2019). Les eaux usées des tanneries sont principalement générées par la mise en œuvre des processus de préparation et de tannage des opérations humides employées dans la production du cuir. Les cinq principales sont les suivantes : eaux usées de dégraissage, eaux usées de chaulage et de dépouillement, eaux usées de tannage au chrome, eaux usées de graissage et de teinture et eaux usées de lavage (Dixit et al., 2015; Onukak et al., 2017).

Donc, les rejets liquides issus du tannage sont toxiques (Zhao and Chen, 2019) et se caractérisent par une coloration intense, en raison de la présence de matières organiques et de solides en suspension, par une mauvaise odeur, par une forte consommation d'oxygène, qui est quantifiée par les niveaux de DBO5 et de DCO et par des émissions de particules contenant du chrome VI qui peuvent se produire, suite à la réduction du chromate ou à la manipulation de la poudre de sulfate de chrome basique ou encore lors du processus de tannage. Une étude effectuée par De Nicola et al., 2019 a prouvé la toxicité des eaux usées de tannage. En effet, l'étude consiste à déterminer la toxicité des rejets de tannage traditionnel au Maroc avec les eaux usées de tannage à base de chrome et les

eaux usées de tannage à base de vanadium. Pour cela, ils ont utilisé une série de tests biologiques sur l'oursin, sur certains crustacés tel que Daphnia magna et sur les microalgues marines. Les résultats ont montré qu'elles ont été toutes toxiques (De Nicola et al., 2007).

Les eaux usées provenant de chaque étape de tannage sont collectées séparément pendant le processus de production, puis mélangées aux eaux usées collectées lors d'autres processus. Enfin, la totalité des eaux usées collectées par tous les processus sont rarement soumises à un traitement supplémentaire (Munz et al., 2008; Giaccherini et al., 2017).

III.3. Composés organiques volatils

La pollution atmosphérique et les émissions malodorantes provenant des composés organiques volatils (COV) des eaux usées sont devenues comme des facteurs de risque important pour les citoyens. En plus de leur impact négatif sur l'image du pays, les odeurs désagréables qui passent dans l'air par évaporation et qui sont transmises par le vent et finissent par contaminer les zones de proximité sont, à l'origine de problèmes liés aux risques sanitaires. Ces derniers favorisent le déclenchement de plusieurs maladies, telles que les dysfonctionnements cardiovasculaires, les inflammations, les infections respiratoires et les cancers entraînant des millions de décès chaque année dans le monde (Baimatova et al., 2016; Widiana et al., 2019; Yang et al., 2019) (Moufid et al., 2021).

Les eaux usées des tanneries sont associées à des émissions directes et indirectes de gaz à effet de serre (Giaccherini et al., 2017)(China et al., 2020). Les polluants tels que l'ammoniac, l'hydrogène sulfuré, les hydrocarbures volatils, les amines et les aldéhydes sont émis dans l'atmosphère suite à des réactions, sous forme de gaz. Les émissions d'ammoniac peuvent se produire lors des processus de déchaulage, d'épilage ou de séchage, tandis que les émissions de sulfures peuvent être le résultat du chaulage, d'épilage et des processus ultérieurs. Le sulfure d'hydrogène est rejeté dans les eaux usées des tanneries à partir de sulfures alcalins si le pH est inférieur à 8. Ainsi, une quantité importante de COV est émise au cours des différents processus de tannage. C'est pourquoi, les techniques de surveillance et de contrôle sont très demandées dans les zones urbaines en général, et dans les industries en particulier (Saxena et al., 2016)(Dixit et al., 2015). Le **Tableau 1** présente un aperçu global sur les principaux produits chimiques engendrées par chaque opération de tannage et le types de rejets qui en résultent.

Tableau 1. Aperçu de l'industrie du cuir, principaux problèmes écologiques de chaque opération.

Opération	Produits chimiques utilisés	Pollution de l'eau	Pollution atmosphérique	Déchets solides
Trempage	NaCl, Bactéricides	DBO, DCO, MES, Sels, Azote organique.	Odeurs délétères, ammoniaques, H_2S.	TDS
Épilage-pelanage	Chaux sulfatée	DBO, DCO, MES, Sulfure, Alcalinité, Azote total.	Odeurs nocives, Émission potentielle de H_2S.	Fibres
L'écharnage	Chaux sulfatée	Eaux résiduaires à teneur chimique faible	Odeurs délétères	Matière organique chaux
Déchaulage-Confitage	Sels d'ammonium Enzymes	DCO, DBO, Soufre, Azote ammoniacal. Azote total Kjeldahl Haute conductivité	NH_3, Dégagement de H_2S possible.	Fibres
Tannage	Les sels de chrome (III)	DBO, DCO, Solides dissous, Sels, Chrome, Acidité.	Odeurs.	Fibres.
Retannage	Agents de tannage, de colorants et de liqueurs grasses	DBO, DCO, TDS, Chrome, Agents colorants, Matière organique contenant du chrome, Graisses non fixées.	COV	Fibres.
Finissage	Solvants organiques et vernis	Résidus d'agents de finissage.	Solvants, poussière de polissage.	Déchets issus du finissage du cuir

IV. Polluants de Tannage les plus nocifs

IV.1. Niveau de pH

Les eaux résiduaires non traitées générées par les tanneries peuvent présenter des niveaux de pH variés, ce qui indique une forte acidité ou alcalinité selon le procédé utilisé (Sabrina, 2018). Éliminer ces eaux résiduaires sans traitement préalable peut causer de graves dégradations écologiques au niveau du cours d'eau récepteur ou de la vie végétale et marine. D'autre part, le pH influence la formation de complexes entre quelques molécules toxiques comme le chrome et le soufre et d'autres substances présentes dans l'eau dont les micro-organismes, ce qui conduit aussi à une augmentation de la toxicité (Hassen and Woldeamanuale, 2017).

IV.2. Chlorure et sodium

Le sel comme agent de conservation primaire est un produit chimique inorganique, qui a été fortement identifié comme un paramètre de qualité d'eau important (Yan et al., 2015) (China et al., 2020). En effet, c'est la nature caractéristique inhérente du sel utilisé qui suscite des inquiétudes quant à son impact sur l'environnement. Cela est dû à son inertie et à sa capacité à perturber les activités biologiques du sol qui rendent facilement arides les écosystèmes terrestres et aquatiques exposés. Par ailleurs, une augmentation en salinité entraîne une augmentation de la pression

osmotique de l'eau du sol (Yan et al., 2015). La salinité des effluents des tanneries est mesurée en tant que matières solides dissoutes totales (TDS) qui sont principalement apportées par les chlorures (Pounsamy et al., 2019). En outre, les impuretés associées aux sels tels que le cuivre et le fer aggravent la situation et rendent son effet résiduel toxique au niveau des microorganismes (Sabrina, 2018). La salinité ou la force ionique peut entraîner une légère diminution de la solubilité des composés organiques par un processus connu sous le nom d'effet de salage (Bharagava et al., 2018). Dans une étude réalisée en Égypte, la concentration du Chlorure de sodium (NaCl) varie entre 40 000 et 50 000 mg.L^{-1} dans l'effluent rejeté par une tannerie (Hafez et al., 2002).

IV.3. Matière organique

La matière organique souvent associée aux déchets de tannerie, comprend des matières organiques biodégradables comme les protéines et des hydrates de carbone. Leurs impacts sont principalement la perte d'oxygène dissous, qui est préjudiciable aux organismes aquatiques. En outre, l'épuisement de l'oxygène dissous encourage l'activité anaérobie, qui conduit à la libération de gaz nocifs (Mwinyihija, 2011; Pepper et al., 2006).

IV.4. Demande biologique en oxygène (DBO5) et demande chimique en oxygène (DCO)

En Générale, durant l'opération de pré-tannage des procédés de fabrication du cuir et essentiellement dans l'étape d'épilage-pelanage de la section de rivière, les sous-produits éliminés de la peau sont générés en grandes quantités. Les eaux résiduaires issues de cette étape avec leurs fortes teneurs en sulfure, en chaux et leur pH élevé, représentent 45% du volume d'effluent et contribue à 30% de la demande globale en oxygène biologique (DBO5) et à la demande chimique en oxygène (DCO). c'est-à-dire, environ 75% de la totalité de ces rejets organiques (Morera et al., 2016), est mesurée en tant que DBO et DCO (Reemtsma and Jekel, 1997)(Tamersit and Bouhidel, 2020).

La présence des teneurs élevées en DBO5 et DCO rend les eaux résiduaires plus complexes, surtout pour le traitement biologique (Karahan et al., 2008). L'évacuation excessive des eaux à grande teneur en DBO dans le milieu naturel peut créer des conditions anaérobies dans le sol. Un appauvrissement d'oxygène prolongé réduira la performance des micro-organismes du sol à décomposer la matière organique des rejets (Korkmaz et al., 2021). Le résultat est la génération d'odeurs nocives, et par la suite, la contamination des eaux de surface et souterraines. Tandis que des valeurs élevées de DCO peuvent détruire la qualité de l'eau et la rendre comparable à une eau septique, ce qui présente un vrai danger pour la santé publique (Tamersit and Bouhidel, 2020).

IV.5. Azote total

Un excès d'azote dans l'eau sous différentes formes plus ou moins toxiques (NH_4^+, NO_3^-, NO_2^-) peut provoquer l'eutrophisation de l'eau. Dans le processus de tannage, l'azote total généré provient principalement de deux sources : (i) une grande quantité de collagène cutané produit lors du tannage

se transforme en azote organique (protéine, peptide et acide aminé) après hydrolyse et (ii) une variété de plusieurs sels d'ammonium ajoutés au cours du processus (Zhao and Chen, 2019).

IV.6. Phosphore total

Le phosphore total est une substance importante qui peut facilement provoquer l'eutrophisation de l'eau. Ainsi, la teneur en phosphore est un indice important pour déterminer si l'eau est polluée (Zhao and Chen, 2019). Il n'y a pas de phosphore dans les peaux brutes et les fourrures brutes, qui sont utilisées comme matières premières dans le tannage et le traitement de cuir. Lors de la transformation, des composés contenant du phosphore peuvent être utilisés, comme la lécithine lipidique, mais leur dosage n'est pas très élevé. Par conséquent, la quantité de phosphore total dans les eaux usées des tanneries est très faible. Dans le processus de traitement des eaux usées, il faut parfois ajouter une quantité appropriée de phosphore pour équilibrer la relation entre l'azote et le phosphore dans les eaux usées (Aregu et al., 2018; Saranya and Shanthakumar, 2020). Il existe trois formes de phosphore dans les eaux usées, à savoir l'orthophosphate, le polyphosphate et le phosphore organique. Dans les eaux usées biochimiques secondaires, le traitement, phosphore organique et polyphosphate peut être transformé en orthophosphate (Wang et al., 2016)(Zhao and Chen, 2019).

IV.7. Composés contenant du soufre

Les eaux usées des tanneries comprennent principalement les sulfures et les sulfates. Ces derniers proviennent principalement de l'utilisation du sulfure de sodium, du sulfhydrate de sodium et d'autres sulfures organiques aux premiers stades de la production, et plus précisément dans l'opération d'épilage-pelanage. Généralement, la peau animale absorbe environ 15 à 20% de du sulfure de sodium (Na_2S). Le reste se retrouve donc dissous dans l'eau usée et engendre de sérieux problèmes d'odeurs, d'anaérobiose et de corrosion dans le réseau d'assainissement. Les sulfures peuvent subir une chute de pH **(Figure 4)**, soit par contact avec un acide ou par effet des bactéries sulfato-réductrices (Zhao and Chen, 2019). Le résultat est le dégagement du gaz de sulfure d'hydrogène (H_2S) dans l'air. Non seulement ce dernier sent mauvais, mais c'est aussi un gaz neurotoxique puissant, dont la toxicité est comparable à celle des cyanates (Mwinyihija and Mwinyihija, 2010). Le sulfate acidifie généralement les eaux réceptrices, ce qui entraîne une pollution des eaux de surface et des eaux souterraines. En outre, de fortes concentrations de sulfate peuvent interférer avec le traitement anaérobie des eaux usées intégrées (Hashem et al., 2016)(Zhao and Chen, 2019).

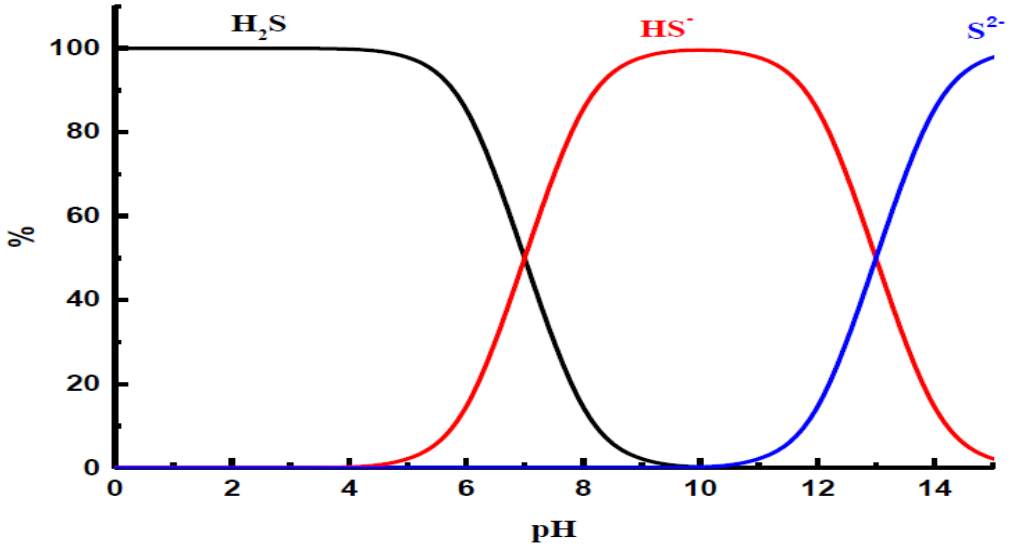


Figure 4. Diagramme de répartition des espèces des sulfures en fonction du pH à 25°C (Zhao and Chen, 2019).

IV.8. Colorants

Comme le tannage implique la teinture, l'utilisation de colorants dans les tanneries est inévitable, ce qui entraîne le rejet de grandes quantités de substances organiques dans les eaux usées des tanneries (Gomes et al., 2016). Celles-ci présentent donc une couleur sombre avec une saturation qui peut atteindre jusqu'à 1000-3000 (Zhao and Chen, 2019). Ceci bloque la pénétration de la lumière du soleil, et donc, réduit l'activité photosynthétique et l'oxygénation des masses d'eau réceptrices et, par conséquent, devient préjudiciable à la vie aquatique (Kongjao et al., 2007)(Mwinyihija, 2010). Bien que les eaux de teinture ne représentent que 5 à 6 % des eaux usées totales, leurs composants sont complexes et contiennent des toxines (Zhao and Chen, 2019). Il est donc très difficile de séparer les colorants du milieu contaminé (Kumar et al., 2019).

IV.9. Phénols

Les chlorophénols sont les composés phénoliques prédominants dans l'industrie du tannage. Et ils sont utilisés comme agents de conservation pour un certain nombre de matériaux tels que le bois, les textiles et le cuir (Hu et al., 2021). Les chlorophénols sont bien connus pour leurs activités biocides et se sont avérés toxiques, voir mutagènes pour le milieu biotope terrestre (Domínguez and Dur, 2021; Zhao and Chen, 2019).

IV.10. Chrome

L'utilisation du chrome dans l'industrie du tannage reste controversée, car sa persistance et sa toxicité potentielle varient en fonction de ses formes chimiques. La forme de chrome la plus couramment utilisée dans l'industrie du tannage est le chrome trivalent, qui a une toxicité plus faible que l'hexavalent (Mohammed and Dabai, 2020). Le chrome trivalent est généralement précipité à

partir d'une solution, et son potentiel de conversion en formes plus toxiques est relativement faible. Les effets négatifs du chrome changent en fonction de son état chimique. On a constaté qu'il avait des effets variés sur les humains, la vie aquatique et les plantes terrestres ; ceci est dû à son aptitude à se mouvoir entre les milieux. La réutilisation des boues contenant du chrome à des fins d'irrigation n'est pas recommandée (Shahid et al., 2017).

V. Impact négatif des unités de tannage

V.1. Effet sur l'environnement

Les industries du cuir sont les principales industries sur la base du commerce international, elles ont une grande importance économique. Les critiques se poursuivent à l'encontre de ces industries en raison de leur impact sur l'environnement. Cette industrie est décrite comme la source fondamentale de pollution de l'eau (Chowdhury et al., 2015). Les effluents des tanneries contiennent des polluants tels que les protéines, les poils, les sels, la chaux, les boues et les sulfures (Jahan et al., 2014). Les eaux souterraines à proximité des tanneries sont fortement polluées sur une période donnée. Il convient de remarquer à ce propos que les agriculteurs se plaignent de l'infertilité de leurs terres en raison du déversement des déchets et des effluents des tanneries (Kavitha and Ganapathy, 2015). L'impact environnemental élevé des procédés de fabrication du cuir est principalement dû à l'utilisation importante de produits chimiques dans le processus (Shakir et al., 2012) et à leur rejet dans les effluents, ce qui entraîne une pollution du sol, de l'eau et une pollution de l'air, qui se manifeste par la libération de sulfure d'hydrogène pendant le décapage et le rejet de l'ammoniac pendant le déchaulage. Ainsi la biodégradabilité lente de l'effluent de la tannerie est à l'origine des risques environnementaux (Kavitha and Ganapathy, 2015). Les quantités excessives de phénols et de formaldéhyde présentes dans l'eau entraînent une toxicité tant pour la vie aquatique que pour les plantes. La présence d'un contenu hautement organique et inorganique sous forme de phosphates, de nitrates, ou autres, dans les effluents de tannerie a également été l'une des causes primordiales d'eutrophisation dans de nombreux plans d'eau (Saxena et al., 2018). En outre, en raison de la présence d'une quantité excessive d'impuretés dans les masses d'eau, le processus de photosynthèse est entravé. Cela se traduit par un faible niveau d'oxygène dissous et rend une couleur sombre au plan d'eau qui a également un effet négatif sur la vie aquatique présente à l'intérieur (Korpe and Rao, 2021).

V.2. Effets sur la Santé de l'Homme

Les opérations de tannage impliquent l'utilisation de substances chimiques pouvant représenter des dangers potentiels pour la santé. Ces dangers ne touchent pas uniquement le « métier », ils peuvent affecter les milieux environnementaux voisins des tanneries et, indirectement, le grand public. Outre la toxicité et la détoxification induites par le chrome à l'intérieur des plantes, la sécurité alimentaire a récemment fait l'objet d'une attention considérable dans le monde entier (Mombo et al., 2016;

Xiong et al., 2016). L'absorption du chrome par les légumes et son accumulation dans les parties comestibles des plantes peuvent induire de nombreux risques pour la santé des consommateurs (Noli and Tsamos, 2016). Les légumes peuvent accumuler des métaux à une concentration supérieure aux limites maximales admissibles (Shakoor et al., 2015)(Mombo et al., 2017). Ils constituent des éléments essentiels du régime alimentaire, et l'ingestion de légumes pollués par le chrome peut présenter un risque possible pour la santé humaine (Shaheen et al., 2016). La consommation d'aliments contaminés par ce dernier et par d'autres métaux lourds est considérée comme la principale voie d'exposition humaine (>90%), après l'inhalation et le contact cutané (Wang et al., 2011; Xiong et al., 2016). Ceci est bien défini par de nombreux troubles cliniques induits chez l'homme exposé au Chrome via la consommation de légumes, tels que des troubles respiratoires, cancérigènes, rénaux, hépatiques, gastro-intestinaux, cardiovasculaires, hématologiques, reproductifs, neuro-développementaux, génotoxiques et mutagènes (Shahid et al., 2017). Au cours des deux ou trois dernières décennies, de nombreuses études ont porté sur la culture de légumes sur des sols contaminés par du chrome et d'autres métaux lourds, et ont estimé les risques sanitaires associés (Noli and Tsamos, 2016; Shaheen et al., 2016; X. Zhang et al., 2015).

Conclusion

La consommation d'énormes quantités d'eau et le rejet d'effluents non traités impliquent la considération du secteur de tannage parmi l'un des principaux pollueurs qui influencent négativement l'équilibre écologique entraînant des problèmes très graves, notamment sur la qualité de l'eau et sur la santé humaine. L'activité de tannage à Fès pose un sérieux problème en raison du grand nombre de tanneries réparties dans toute la ville et du fait que la plupart des effluents générés vont directement aux milieux récepteurs sans traitement. Les recherches, en ce sens, ne portent que sur les effluents synthétiques contenant du chrome. Et les méthodes choisies sont souvent un peu coûteuses et difficiles à mettre en œuvre surtout dans les pays en développement.

Chapitre 2 : Aspect règlementaire et législation relative aux limites de rejet des eaux usées

Chapitre 2 : Aspect règlementaire et législation relative aux limites de rejet des eaux usées

Introduction

Le contrôle de l'environnement est utilisé pour l'application de la réglementation, qui se traduit par des actions d'inspection planifiées ou inopinées selon un processus clairement défini. Cette mission étatique concerne une action juridique et technique visant à assurer le respect des réglementations, normes et exigences techniques environnementales prévues par les lois susmentionnées. Par ailleurs, le contrôle environnemental est gouverné par plusieurs facteurs, notamment la volonté politique concernant le fonctionnement de la Charte nationale de l'environnement et du développement durable réglementaire, la promulgation des lois et textes juridiques, mise en œuvre de nouveaux projets d'investissement qui mènent à des recherches sur l'impact environnemental ainsi que les projets financés par la direction de l'environnement.

I. Scénario des législations internationales pour les eaux usées et les produits chimiques des tanneries

Les paramètres limites de rejet sont différents d'un pays à l'autre. Certaines autorités législatives contrôlent la qualité des effluents traités, tandis que d'autres contrôlent la qualité des masses d'eau réceptrices ; certaines définissent les niveaux admissibles d'impuretés à rejeter par jour dans la masse d'eau réceptrice, tandis que dans certains cas, les spécifications sont liées à la quantité totale d'eaux usées rejetées (Bosnic, M et., 2000). Dans certains cas, les spécifications sont liées à la quantité totale d'eaux usées rejetées (Bosnic, M et al., 2000). Dans de nombreux pays, les effluents des tanneries sont soumis à la législation générale sur le rejet des déchets industriels plutôt qu'à des limites spécifiques (Bosnic, M., Buljan, J., Daniels, 2000). Dans les années 1990, plusieurs tanneries indiennes ont reçu l'ordre de fermer leurs unités, car elles ne pouvaient plus respecter les normes des systèmes de contrôle de la pollution, tandis que beaucoup d'entre elles ont dû payer d'énormes compensations pour les dommages causés par la salinisation des eaux souterraines (Hayden and David, n.d.). Le gouvernement avait encouragé les tanneries à construire des stations communes de traitement des effluents pour traiter les eaux usées toxiques des tanneries en leur accordant des subventions. Malgré cette initiative, de nombreux problèmes de pollution ne sont toujours pas résolus en raison du coût élevé associé au traitement des effluents, ce qui entraîne des déversements illégaux (Beg et al., 2008). Il a été remarqué que l'une des entreprises essentielles de production de cuir en Ouganda déversait directement ses eaux usées dans une zone humide adjacente au lac Victoria (Dixit et al., 2015). En Croatie, le coût de réduction de la pollution proprement dite a dépassé le coût de la compensation contre le comportement irresponsable (Dixit et al., 2015). Certains pays ont adopté des réglementations relatives à la production, l'importation et la vente de produits en cuir en ce qui concerne les substances dangereuses. En outre, afin de limiter l'utilisation de ces produits chimiques, l'Agence européenne des produits chimiques (ECHA) avait classé quelques produits chimiques dans la catégorie des substances extrêmement préoccupantes qui

étaient considérées comme dangereuses non seulement pour l'environnement, mais aussi pour l'homme (Dixit et al., 2015). Il a été observé que sur liste des 30 substances fournie par l'ECHA, la quasi-totalité des produits chimiques étaient utilisés dans l'industrie du cuir (Dixit et al., 2015). Le **Tableau 2** présente les limites maximales admissibles des substances chimiques utilisées dans le cuir pour certains pays.

Tableau 2. Exigences obligatoires dans les produits en cuir de certains pays (Dixit et al., 2015).

Limites obligatoires de substances résiduelles	UE	Allemagne	Autriche	Danemark	France	Pays-Bas	Suisse
Pentachlorophénol(ppm)	30	5	30	__	30	30	30
Colorantsazoïques (ppm)	30	__	__	__	__	__	__
Chrome VI (ppm)	3	10	__	__	__	__	__
Plomb (ppm)	90					__	__
Cadmium (ppm)	100	__	75	__	__	100	100
Arsenic (ppm)	__	__	__	__	__	__	__
Phtalates (%)	0,1	0,1		0,05	__		__
Biocides (ppm)	5	5	5	__	5	5	10
Formaldéhyde (ppm)	__	>1500	>1500	__	200-400	120	__

II. Réglementation de la protection de l'environnement au Maroc

Le cadre législatif marocain se caractérise par un arsenal important de textes dont les premiers remontent aux années 1914. Le gouvernement marocain avait promulgué un certain nombre de lois et de décrets actuellement approuvés, qui intègrent de plus en plus des dispositions de protection et de mise en valeur de l'environnement aquatique, parmi lesquelles on peut citer :

II.1. Lois

Loi n° 36-15 du 10 aout 2016 relative à l'eau fixe des règles d'une gestion intégrée, décentralisée et participative des ressources en eau pour garantir le droit des citoyennes et des citoyens à accès à l'eau et en vue d'une utilisation rationnelle et durable et une meilleure valorisation quantitative et qualitative de l'eau, des milieux aquatiques et du domaine public hydraulique en général, ainsi que les règles de prévention des risques liés à l'eau pour assurer la protection et la sécurité des personnes, des biens et de l'environnement. Elle vise, également, la mise en place des règles et outils de planification de l'eau y compris les eaux usées, les eaux de mer des salées et autres pour accroitre le potentiel hydrique national en tenant· compte des changements climatiques afin de s'y adapter.

Loi n° 10-95 sur l'eau (promulguée par le Dahir du 16 août 1995) : cette loi vise principalement à mettre en place une planification cohérente et souple de l'utilisation des ressources en eau. Elle adopte le principe de « pollueur-payeur » et celui du « préleveur payeur ».

Loi n° 11-03 relative à la protection et à la mise en valeur de l'environnement (promulguée par le Dahir du 12 mai 2003).

Loi n° 12-03 relative aux études d'impact sur l'environnement (promulguée par le Dahir du 12 mai 2003).

Loi n° 13-03 relative à la lutte contre la pollution de l'atmosphère (promulguée par le Dahir du 12 mai 2003).

Loi n° 28-00 relative à la gestion des déchets et à leur élimination (promulguée par le Dahir du 22 novembre 2006).

Loi n° 22-10 relative à l'utilisation des sacs en plastique biodégradables promulguée en 2010.

Loi 22.07 relative aux airs protégés promulguée en 2010.

Projet de Loi n°31.06 relative à l'aménagement et la protection du littoral.

Loi n°78-00 portant charte communale, promulguée par dahir n° 1-02-297 du (3 octobre 2002).

Loi n° 7-81 relative à l'expropriation pour cause d'utilité publique et à l'occupation temporaire.

Loi n°08-01 relative à l'exploitation des carrières, promulguée par dahir n° 01-02-130 du 1er rabii II - 1423 (13juin 2002).

Loi-cadre n° 99-12 portant Charte Nationale de l'Environnement et du Développement Durable, promulguée par Dahir n° 1-14-09 du 4 joumada I 1435 (6 mars 2014).

Loi 49-17 relative à l'Évaluation environnementale, promulguée par Dahir n°01-20-78 du 18 di al hijjah 1441 (04 août 2020).

II.2. Décrets

Décret n° 2.04.563 relatif aux attributions et au fonctionnement du Comité national et des comités régionaux des études d'impact sur l'environnement ;

Décret n° 2.04.564 fixant les modalités d'organisation ou de déroulement de l'enquête publique relative aux projets soumis aux études d'impact sur l'environnement ;

Décret n° 2.07.253 portant classification des déchets et fixant la liste des déchets dangereux.

Décret n° 2.93.1011 relatif à la réorganisation des organismes chargés de la protection et de l'amélioration de l'environnement ;

Décret n° 2.96.158 relatif à la composition et au fonctionnement du conseil supérieur de l'eau et du climat.

Décret n°2-00-895 du 6 kaada 1421 (31 janvier 2001) pris pour l'application des articles 17 et 19 de la loi cadre n°18-95 formant charte de l'investissement.

Décret n° 2-97-875 du 6 chaoual 1418 (4 février 1998) relatif à l'utilisation des eaux usées.

Décret n° 2-97-787 du 6 chaoual 1418 (4 février 1998) relatif aux normes de qualité des eaux et à l'inventaire du degré de pollution des eaux.

Décret n° 2-04-553 du 13 hija 1425 (24 janvier 2005) relatif aux déversements, écoulements, rejets, dépôts directs ou indirects dans les eaux superficielles ou souterraines.

Décret n°2-97-489 / 04 fév. 98 relatif à la délimitation du domaine public hydraulique, à la correction des cours d'eau et à l'extraction des matériaux

Décret n° 2-92-832 du 27 rebia II 1414 (14 octobre 1993) pris pour l'application de la loi n° 12-90 relative à l'urbanisme.

Décret n° 2-09-284 (8décembre 2009) fixant les procédures administratives et les prescriptions techniques relatives aux décharges contrôlées.

II.3. Normes de la qualité des eaux polluées

Afin de préserver la qualité de notre système aquatique, les eaux polluées rejetées par les industriels doivent obéir à certaines normes définies à l'échelle nationale et internationale. Les Valeurs Limites Générales de Rejet applicables aux déversements des eaux usées telles que les valeurs des paramètres physico-chimiques, la teneur des eaux en matière en suspension et en certains composés chimiques et métalliques sont représentés sur le **Tableau 3** ("Bulletin officiel," 2018).

Tableau 3. Valeurs limites générales de rejets dans les eaux superficielles ou souterraines ("Bulletin officiel," 2018).

Paramètres	Valeurs limites générales de rejets dans les eaux superficielles ou souterraines
Température (°C)	30
pH	5,5-9,5
MES (mg.L^{-1})	100
Azote kjeldahl (mg.L^{-1})	40
Phosphore total (mg.L^{-1})	15
DCO (mg O_2.l^{-1})	500
DBO5 (mg O_2.l^{-1})	100
Chlore actif (Cl_2) (mg.L^{-1})	0,2
Dioxyde de chlore (ClO_2) (mg.L^{-1})	0,05
Aluminium (Al) (mg.L^{-1})	10
Détergents (anionique, cationique et ionique) (mg.L^{-1})	3
Conductivité électrique (µS.cm^{-1})	2700
Salmonelles/5000 ml	Absence
Vibrion cholérique/5000 ml	Absence
Cyanures libres (CN) (mg.L^{-1})	0,5
Sulfates (SO42-) (mg.L^{-1})	600
Sulfures libres (S2-) (mg.L^{-1})	1
Fluorures (F-) (mg.L^{-1})	20
Indice de phénols (mg.L^{-1})	0,5
Hydrocarbures par infrarouge (mg.L^{-1})	15
Huiles et graisses (mg.L^{-1})	30
Antimoine (Sb) (mg.L^{-1})	0, 3
Argent (Ag) (mg.L^{-1})	0,1
Arsenic (As) (mg.L^{-1})	0,1
Baryum (Ba) (mg.L^{-1})	1
Cadmium (Cd) (mg.L^{-1})	0,25
Cobalt (Co) (mg.L^{-1})	0,5
Cuivre total (Cu) (mg.L^{-1})	2
Mercure total (Hg) (mg.L^{-1})	0,05
Plombe totale (Pb) (mg.L^{-1})	1
Chrome total (mg.L^{-1})	2
Chrome hexavalent (Cr6+) (mg.L^{-1})	0,2
Etain total (Sn) (mg.L^{-1})	2,5
Manganèse (Mn) (mg.L^{-1})	2
Nickel total (Ni) (mg.L^{-1})	5
Sélénium (Se) (mg.L^{-1})	0,1
Zinc total (Zn) (mg.L^{-1})	5
Fer (Fe) (mg.L^{-1})	5
AOX (mg.L^{-1})	5

Conclusion

Aujourd'hui, les industries de cuir sont confrontées à de sérieux défis posés par le public et les gouvernements, principalement en raison de la pollution de l'environnement et de la mauvaise réputation que suscite cette activité. Les principaux défis qui se posent aux tanneries modernes sont (Saxena et al., 2016) :

- L'augmentation du coût de production du cuir par unité de surface en raison des réglementations environnementales strictes.
- La demande croissante de matières premières, c'est-à-dire de cuirs bruts, de peaux et de cuirs semi-finis.
- Le manque de techniques de traitement avancées et de technologies de traitement des déchets dans les pays en développement.
- Le manque de zones industrielles spécifiques pour le positionnement des tanneries.
- La mauvaise utilisation des capacités entraînant des coûts financiers et des frais généraux très élevés.
- Le manque de soutien financier du gouvernement.

En conséquence, l'atténuation de ces défis nécessite un soutien financier à grande échelle de la part du gouvernement pour la mise à niveau du secteur de tannage, en particulier les petites industries (Xu and Zhiping, 2011). Il est donc nécessaire de réexaminer la transformation du cuir afin d'assurer la pérennité des tanneries dans un avenir proche, car ces dernières sont les moteurs fondamentaux de l'économie de nombreux pays (Saxena et al., 2016).

Chapitre 3 : Traitement des effluents de la tannerie

Chapitre 3 : Traitement des effluents de la tannerie

Introduction

Depuis le début du XXe siècle, l'industrie manufacturière a connu une croissance rapide, surtout avec l'utilisation excessive de produits chimiques de synthèse comme sources majeures (Cechinel et al., 2018; Hairuddin et al., 2019; Hernández-Abreu et al., 2020). La consommation d'énormes quantités d'eau et le rejet d'effluents non traités implique la considération de ce secteur parmi l'un des principaux pollueurs qui influencent négativement l'équilibre écologique entraînant des problèmes très graves, notamment en ce qui concerne la qualité de l'eau et la santé humaine (Du et al., 2018; Aichour et al., 2019; Ghita El Mouhri et al., 2020). Cependant, de nouvelles recherches ont montré une diminution dans le niveau actuel de pollution de l'atmosphère, de la biosphère et de l'hydrosphère et une amélioration de la qualité d'un certain nombre de rivières par rapport à la période pré-COVID-19. La raison principale de cette amélioration réside dans d'une baisse de l'activité industrielle et une absence d'effluents qui en résultent durant la situation de blocage dans le cadre de cette pandémie (Yunus et al., 2020)(Lokhandwala and Gautam, 2020)(Yang et al., 2020). Parmi les différents types de traitement physiques, chimiques et biologiques, l'adsorption et la coagulation-floculation constituent les choix idéaux relatifs aux processus industriels (Khobragade and Pal, 2016). Ces techniques sont privilégiées grâce à leur simplicité de conception, leur coût opérationnel faible et leur habilité dans l'élimination des composés toxiques (Hernández-Abreu et al., 2020)(Reske et al., 2020)(Azoulay et al., 2020)(Díaz-Blancas et al., 2020).

I. Technique d'adsorption

I.1. Historique

Depuis l'Antiquité, et avant le développement du soi-disant âge des pionniers, les humains ont souvent utilisé la propriété des matériaux solides dans l'étude du phénomène d'adsorption. Ils ont également étudié les différentes manières pour la rétention partielle et totale de certains composés contenus dans les phases liquides. (Russo et al., 2017). De toute évidence, cette application n'est développée que sur la base des preuves empiriques du traitement susmentionné, et il n'y a pas de connaissances théoriques de base sur le mécanisme physique du processus. Pour répondre aux premières tentatives de rationalisation des observations expérimentales de ce phénomène, il est nécessaire de parcourir l'histoire jusqu'à la seconde moitié du XVIIIe siècle (Patel, 2019).

C'est ainsi qu'en 3750 avant J.-C, les égyptiens et les sumériens ont commencé à utiliser le charbon pour la réduction du cuivre, du zinc et d'étain employés pour la fabrication du bronze (Patel, 2019)(Russo et al., 2017).

En 1550 avant J.-C, l'hypothèse orale du charbon, était exhortée dans la civilisation égyptienne, dans le but de réduire la présence de gaz dans l'intestin (Russo et al., 2017).

En 460 av. J.-C, les Phéniciens avaient utilisé des filtres à charbon pour la première fois afin de purifier l'eau potable (Dąbrowski, 2001).

En 1773-1777, Carl Wilhelm Scheele et Felice Fontana avaient commencé à mener quelques expériences sur l'adsorption de gaz par le charbon de bois (Dąbrowski, 2001), ce qui a donné lieu à une colossale collecte de données par un grand nombre de scientifiques, dont les travaux ont permis d'amender la connaissance du phénomène dans les décennies suivantes graduellement (Russo et al., 2017)

En 1786-1788, Lowitz avait utilisé le charbon de bois pour décolorer les solutions contenant de l'acide tartrique (Dąbrowski, 2001)(Russo et al., 2017).

En 1793, Kehl avait discuté de l'utilité du charbon de bois pour éliminer les odeurs de l'ulcère gangreneux. Il avait également appliqué des charbons d'origine animale pour éliminer les couleurs du sucre (Dąbrowski, 2001).

En 1814 , Nicolas-Théodore de Saussure avait mené des expériences systématiques sur l'adsorption de divers gaz par des substances poreuses comme l'écume de mer, le liège, le charbon de bois et l'amiante, mettant en évidence le comportement exothermique du processus (Fleury, 1964).

En 1881, Emanuel Kayser avait introduit le terme 'adsorption' dans le monde scientifique entier et il la définit comme une concentration d'un composé spécifique à la surface de l'interface des deux phases. Keyser avait proposé par la suite le terme de courbe isotherme pour décrire les données d'adsorption recueillies à température constante (Dąbrowski, 2001). Ce dernier a également introduit certains concepts théoriques qui étaient considérés comme une base dans le développement de la théorie de l'adsorption monomoléculaire (Patel, 2019).

En 1879-1883, Chapuis avait effectué les premières mesures calorimétriques du dégagement de chaleur lors du mouillage de divers charbons par des liquides (Dąbrowski, 2001).

En 1888, Reinout Willem van Bemmelen avait proposé une équation empirique pour la description mathématique des courbes isothermes, puis elle était diffusée par Freundlich (Russo et al., 2017)(Patel, 2019),

En 1903, Tswett avait découvert le phénomène d'adsorption sélective, lors de la séparation de la chlorophylle et d'autres pigments végétaux au moyen de matériaux de silice. Il avait introduit le terme "chromatographie d'adsorption solide-liquide en colonne". Cette découverte n'avait pas seulement marqué le début d'une nouvelle technique analytique, mais elle était aussi l'origine d'un nouveau domaine de la science des surfaces (Livengood, 2009).

En 1909 : James William McBain avait formalisé la différence entre les phénomènes d'absorption et d'adsorption en proposant le terme plus générique de sorption en cas d'impossibilité de les distinguer. Simultanément, des outils mathématiques pour l'interprétation des données avaient commencé à être développés (Dąbrowski, 2001).

En 1911, on avait assisté à la création de l'usine NORIT à Amsterdam. Considéré aujourd'hui l'un des fabricants internationaux de charbons actifs les plus avancés (Dąbrowski, 2001).

En 1918, Irvin Langmuir avait développé une théorie simple, mais étonnamment efficace, dont dérivent un grand nombre d'équations, actuellement utilisées pour la modélisation du phénomène. Il était le premier, à proposer une théorie cohérente de l'adsorption sur des surfaces planes qui avait des bases cinétiques, bien qu'elle décrive la condition d'équilibre (Armbruster and Austin, 1938) (Russo et al., 2017)(Patel, 2019) .

En 1941, Martin et Synge avaient introduit dans la pratique du laboratoire la chromatographie de partage solide-liquide, à la fois sur colonne et sur papier (Martin and Synge, 1977).

En 1956, Barrer et Breck avaient inventés la méthode de synthèse des zéolithes. Cette année-là, la société nord-américaine Linde avait commencé à produire des zéolithes synthétiques à une échelle commerciale (Breck et al., 1956)(Smith, 1987).

I.2. Définition

I.2.1. Adsorption

L'adsorption est un processus de transfert de phase, qui est largement utilisé dans la pratique pour éliminer une multiplicité de solutés d'une solution aqueuse (Sithole et al., 2020). Ce processus peut être assuré grâce aux surfaces solides énergétiquement hétérogènes et caractérisées par des sites actifs. Ces derniers sont capables d'interagir avec les substances de la phase aqueuse adjacente en raison de leurs propriétés électroniques et spatiales spécifiques (Shayesteh et al., 2021). En fait, il s'est avéré que l'adsorption fait partie des mécanismes spontanés qui peuvent se produire dans différents systèmes environnementaux, au moment où une phase aqueuse appelée l'adsorbat est en contact avec un matériau solide appelé l'adsorbant.

Au cours de l'adsorption, les interactions se forment par l'intermédiaire de forces électrostatiques, de forces de dispersion et de liaisons covalentes (SUZUKl, 1990)(Bedolla et al., 2014). L'adsorption peut être classée :

- Dans la catégorie de la physisorption, réaction réversible, rapide, qui se fait par l'intervention de faibles forces d'attraction entre l'adsorbant et adsorbat, souvent des forces de Van der Waals (Sims et al., 2019)(Farrukh et al., 2021),
- Dans la catégorie de la chimisorption, qui est généralement irréversible et correspond à une forte interaction entre les molécules d'adsorbat et celles de l'adsorbant, et elle est souvent associée à la formation de liens covalents ou ioniques (Kamravaei, 2014)(Farrukh et al., 2021).

I.2.2. Adsorbât

Toute substance ayant subi une adsorption en surface est appelée adsorbat. En chimie environnementale, l'adsorbât est considéré comme un polluant ou un composé contribuant à la pollution aquatique, qui a adhéré à un adsorbant poreux. Les différents types d'adsorbât polluants de l'eau peuvent être classés dans les grandes catégories suivantes : polluants organiques, polluants inorganiques, les sédiments, la pollution thermique et les polluants radioactifs.

I.2.3. Adsorbant

Les adsorbants utilisés pour le traitement de l'eau sont des matériaux poreux, caractérisés par des propriétés physiques comme la structure et la distribution de la taille des pores, et qui possèdent également des propriétés chimiques telles que les groupes fonctionnels de surface et la polarité. Ces matériaux sont, soit d'origine naturelle, soit le résultat d'un processus industriel de production et/ou d'activation.

I.3. Mécanisme de l'adsorption

On considère les quatre étapes suivantes, dans lesquelles le soluté (adsorbât) est déplacé vers la couche d'interface et fixé dans l'adsorbant.

-1 Transport par advection : les particules de soluté sont déplacées des solutions en vrac vers la couche de film immobile au moyen d'un flux d'advection ou d'une dispersion ou d'une diffusion axiale.

2- Transfert de film : les particules de soluté sont pénétrées et fixées dans la couche de film d'eau immobile.

3- Transfert de masse : fixation des particules de soluté sur la surface de l'adsorbant

4- Diffusion intra-particulaire : Mouvement du soluté dans les pores d'adsorbant (Aktar, 2021).

I.4. Différents Systèmes à adsorbants

1.4.1. Système adsorbeurs uniques (SAU)

L'adsorption en lit fixe dans un seul adsorbeur est un processus semi-continu. Certes, ce type d'adsorbeurs assure un traitement continu de l'eau contaminée. Mais une fois la percée se produit par saturation, le processus doit être arrêté et l'adsorbant régénéré. Ce système comprend plusieurs types dont, le lit fluidisé, le lit fixe et le lit pulsé qui seront détaillés ultérieurement.

1.4.2. Systèmes adsorbeurs multiples (SAM)

Les systèmes à adsorbeurs multiples peuvent réduire la perte de capacité, qui résulte de la nécessité d'arrêter le processus à la première percée de l'adsorbat. En principe, ces derniers répondent aux exigences pratiques des stations d'épuration, où un processus de traitement continu est indispensable. Ces systèmes sont souvent constitués d'une série de lits adsorbeurs qui travaillent en parallèle ou en alternance.

I.5. Régime de l'adsorption

Le contact entre l'adsorbat et l'adsorbant se produit principalement dans le système d'adsorption selon différents types de techniques, et chaque méthode a des avantages et des inconvénients.

I.5.1. Adsorption discontinue

Le mode cuvé appelé aussi méthode en batch est le procédé d'adsorption au cours de laquelle l'adsorbât et une masse d'adsorbant donnée sont bien mélangés dans une solution diluée à volume

constant et dans des conditions préalablement établies (Girish and Murty, 2015). Cette technique statique est très facile, peu coûteuse et elle est utilisée par la plupart des chercheurs pour analyser la faisabilité d'un système absorbant-adsorbât (Aktar, 2021). Cependant, elle est difficilement réalisable à l'échelle industriel, car elle ne permet de traiter de petites quantités des eaux usées ayant une faible charge polluante d'une part, et l'adsorbant doit être éliminé du système, à la fin de l'expérience, par filtration d'autre part (Sharififard et al., 2018)(Ang et al., 2020).

I.5.2. Adsorption continue

L'adsorption continue est une technique d'épuration physique qui s'exécute en colonne ouverte. Cette méthode dynamique consiste à faire percoler une phase liquide circulante, chargée en matières organiques et minérales à travers un milieu poreux composé d'un filtre d'adsorption calibré afin de retenir les solutés (Carneiro et al., 2021)(Faust and Aly, 1987).

Ce processus d'équilibrage se déroule successivement, couche par couche, de l'entrée à la sortie de la colonne. Cependant, en raison de la lente cinétique d'adsorption, il n'y a pas de frontière nette entre les couches d'adsorbant chargées et non chargées. Au lieu de cela, l'équilibrage a lieu dans une zone plus ou moins large du lit d'adsorbant, appelée zone de transfert de masse (ZTM) ou zone d'adsorption (Russo et al., 2017).

Dans le système d'adsorption continue, le contact entre l'adsorbant et l'adsorbat se produit principalement d'une manière différente selon la méthode choisie.

I.5.2.1. Adsorption continue en lit mobile

L'adsorption continue en lit mobile est un système en régime permanent, dans lequel l'adsorbant et l'adsorbat sont en mouvement, et la partie du lit adsorbant reste constante, mais non pas dans les mêmes conditions. Cette méthode permet d'utiliser davantage inhérent à une force motrice élevée et d'obtenir une pureté et des rendements plus élevés, tout en réduisant la consommation de solvants et l'investissement (Faust and Aly, 1987)(Shen et al., 2018).

cette technique reste compliquée et très coûteuse car le traitement exige la consommation d'une grande quantité d'adsorbant, qui doit être continuellement renouvelée pour assurer un contact constant avec l'adsorbât (Chiang et al., 2019)(Fujii et al., 2019).

I.5.2.2. Adsorption continue en lit fluidisé

Ce type d'adsorption est adopté pour le traitement de quantités plus importantes d'eaux usées ayant une charge polluante plus élevée. L'adsorbat s'écoule automatiquement en continu et entre en contact avec le lit fluidisé d'adsorbant (Karri et al., 2017). Le fonctionnement contrôlé et la manipulation aisée au cours de ce procédé permet un mélange rapide à un débit adéquat ou inadéquat (Patel, 2019).

Cette technique est compliquée et très onéreuse et le contact rapide du système adsorbant-adsorbat se traduit par un temps de séjour irrégulier (Patel, 2019).

I.5.2.3. Adsorption continue en lit pulsé

Il s'agit d'un système à fonctionnement automatique, très facile et peu coûteux. De plus, une faible dose de l'adsorbant est mise en contact avec l'adsorbat jusqu'à ce que le résultat attendu ne soit pas atteint. Une fois le lit est saturé, la régénération se fait par les adsorbants qui ont été conservés (Patel, 2019).

L'inconvénient majeur du système d'adsorption continue en lit pulsé, qu'il est utilisé surtout pour le traitement de petites quantités d'eaux usées ayant de faibles charges polluantes (Patel, 2019).

I.5.2.4. Adsorption continue en lit fixe

Les adsorbeurs à lit fixe sont le plus souvent répandus comme des procédés d'adsorption avancés et sont généralement les plus adoptés à des fins industrielles, car ils permettent le traitement d'une grande quantité d'eaux usées ayant une charge polluante élevée et de nature complexe (Elmountassir et al., 2019)(Hernández-Abreu et al., 2020). Le système à lit fixe est constitué d'un adsorbant dans lequel l'adsorbat s'écoule en continu à travers un lit d'adsorbant à un débit constant. L'adsorbant dans l'adsorbeur à lit fixe est en contact avec la concentration d'entrée d'une façon continue (Achazhiyath Edathil et al., 2020), ce qui se traduit par une force motrice élevée sur l'ensemble du processus, et par conséquent, chaque particule d'adsorbant dans le lit accumule l'adsorbat de la solution percolante jusqu'à l'état d'équilibre (Patel, 2019). La performance de la colonne à lit fixe est étudiée par des courbes de percée, c'est-à-dire une représentation de la concentration du polluant de l'effluent en fonction du profil temporel dans une colonne à lit fixe. Le mécanisme de cette adsorption est basé sur différents phénomènes, comme la dispersion axiale, la résistance à la diffusion du film et à la diffusion intra-particulaire (diffusion par les pores et la surface) et l'équilibre de sorption avec le sorbant (Miralles et al., 2010)(Kafshgari et al., 2013).

Les inconvénients fondamentaux sont surtout les problèmes associés à ce type d'adsorption comme l'usure de l'adsorbant et la canalisation de l'alimentation et le flux non uniforme des particules adsorbantes. Aussi l'interaction forcée est menée dans des systèmes à lit fixe continu pour réduire l'espace et le temps. Par conséquent, s'il n'y a pas de méthode quantitative, il est difficile de concevoir et d'optimiser a priori des colonnes à lit fixe (Patel, 2019).

I.6. Paramètres des processus d'adsorption et leur effet sur le point de rupture

I.6.1. Concentration initiale de l'adsorbat

Les points de percée et de saturation se produisent plus tôt avec l'augmentation de la concentration initiale de l'adsorbat. Au début, l'adsorption se déroule d'une manière rapide en raison de la disponibilité d'un grand nombre de sites actifs libres. L'accroissement de la concentration initiale d'adsorbat par la suite, entraîne l'augmentation de la vitesse de transfert entre la phase solide et la phase liquide de sorte que les sites sont épuisés rapidement. Le volume d'effluent traité diminue et le temps de séjour baisse également (Saravanan et al., 2018).

I.6.2. Débit de soutirage de l'adsorbat

Pour avoir une élimination efficace de polluants, il est préférable de travailler avec un débit de soutirage assez faible. En effet, ce dernier permet d'avoir un contact assez long entre l'adsorbât et l'adsorbant et donc la fixation des molécules polluantes sur les sites actifs de l'adsorbant. Alors que l'augmentation du débit, accroit le taux de transfert de masse, c'est-à-dire que la ZTM augmente en favorisant une saturation (López-Cervantes et al., 2018)(Sheng et al., 2018).

I.6.3. Hauteur du lit adsorbant de la colonne

Le temps de percée est plus lent à mesure quand la hauteur du lit augmente. Cela est attribué à l'augmentation du nombre de sites de liaison disponibles pour l'adsorption. Par ailleurs plus la quantité d'adsorbant est importante, plus le volume d'effluents traités est considérable (Teutscherova et al., 2018).

I.6.4. pH de la solution

La variation du pH de la solution provoque généralement une modification, du point isoélectrique ou bien de la charge de surface de l'adsorbant. De ce fait, le taux d'élimination et le pouvoir adsorbant peuvent changer selon la nature de l'adsorbant et de l'adsorbat. Certains supports adsorbants tendent à avoir une affinité maximale envers les composés anioniques bien que certains d'autres favorisent mieux la rétention de la charge cationique (Jaiswal et al., 2013; Ahmed & Hameed, 2018). Ce paramètre permet également dans certains cas, de favoriser le relargage des espèces métalliques et la formation de produits toxiques par des réactions d'oxydo-réduction.

I.6.5. Effet de la granulométrie

L'adsorption est un phénomène de surface et son ampleur doit être proportionnelle à la surface spécifique. La taille minimale des particules est privilégiée pour obtenir une meilleure capacité d'adsorption et ce, en raison de l'augmentation de la surface de transfert de masse (Kong and Adidharma, 2019). En outre, le temps de percée est plus lent avec la diminution de la taille des particules de l'adsorbant. D'où l'importance de la capacité d'échange entre la phase solide et la phase liquide.

I.6.6. Effet de la température

Généralement, la capacité d'adsorption diminue avec l'augmentation de la température du système. Cela pourrait être dû au fait que la température élevée favorise une diffusion plus rapide de l'adsorbat dans l'adsorbant, ce qui donne un temps de percée et d'échappement faible. Pour les applications industrielles, l'adsorption à température ambiante est préférée pour réduire les coûts de mise en place des opérations de chauffage (Karimi et al., 2019)(Girish and Murty, 2015).

I.7. Différents types d'adsorbants

I.7.1. Adsorbants de synthèse

En général, les adsorbants synthétiques présentent les plus grandes capacités d'adsorption. Ils sont produits sous un contrôle de qualité strict et offrent des propriétés presque constantes. Dans la plupart des cas, le comportement d'adsorption vis-à-vis d'une grande variété d'adsorbants est bien connu, et les recommandations d'application peuvent être tirées d'études scientifiques et d'informations des producteurs (Likon et al., 2011)(Baig et al., 2021). D'autre part, le coût élevé et la régénération coûteuse ont empêché, jusqu'à présent, une application plus large de ces matériaux (Robens, 1999; Younas et al., 2021). Les adsorbants de synthèse peuvent être classés en quatre catégories (**Figure 5**) :

-Les adsorbants carbonés ou les charbons actifs : ces adsorbants sont les plus utilisés dans le traitement de l'eau et sont produits à partir de matières carbonées par activation chimique ou par activation gazeuse (Baig et al., 2021; Moradi and Sharma, 2021)

-Les adsorbants polymériques également appelés résines adsorbantes : ils présentent une structure comparable à celle des échangeurs d'ions (Moradi and Sharma, 2021). Ces adsorbants sont des solides poreux ayant une surface considérable et des capacités d'adsorption distinctes pour les molécules organiques (Moradi and Sharma, 2021).

Les adsorbants oxhydriques : ils comprennent les hydroxydes solides et les oxydes hydratés. Parmi les adsorbants oxydés, les matériaux en aluminium et en fer sont les plus importants (Gupta et al., 2021; R. Liu et al., 2021). Le processus général de production est basé sur la précipitation des hydroxydes, suivie d'une déshydratation partielle à des températures élevées (Vakili et al., 2021).

Les tamis moléculaires zéolitiques : les zéolithes peuvent être fabriquées à partir de solutions aqueuses alcalines de composés de silicium et d'aluminium dans des conditions hydrothermales. Donc, on peut les considérer comme des dérivés de silicates dans lesquels le silicium est partiellement remplacé par l'aluminium (Corà et al., 2003; Nieto et al., 2019).

I.7.2. Adsorbants naturels peu coûteux

Il convient de souligner que l'utilisation de minéraux argileux naturels comme adsorbants a été étudiée depuis longtemps et occupe une place particulière. En effet, les capacités d'adsorption relativement élevées de cet adsorbant naturel sont liées à la charge négative nette de la structure minérale (Gil et al., 2021). Cette propriété permet aux argiles d'adsorber des espèces chargées positivement (Guaya et al., 2021).

Dans ce contexte, il est important de préciser qu'au cours des dernières décennies, le développement industriel rapide dans certaines régions du monde qui s'accompagne d'une pollution environnementale croissante, exige la recherche de solutions peu coûteuses à ces problèmes (Divband Hafshejani et al., 2016). D'où l'intérêt d'utiliser d'autres adsorbants durables, issue de la valorisation des sources extensibles comme les déchets agro-industriels et les biomasses en tant que matériaux largement disponibles à faible coût (Younas et al., 2021).

Ces adsorbants alternatifs sont principalement utilisés sans traitement ; mais dans certains cas, des procédés de prétraitement physique et chimique sont proposés, et leur utilisation était principalement orientée vers l'élimination des polluants qui posent des problématiques des eaux usées industrielles, en particulier les métaux lourds, les colorants ainsi que les phénols (Omo-Okoro et al., 2018)(Zhang et al., 2018) (**Figure 5**).

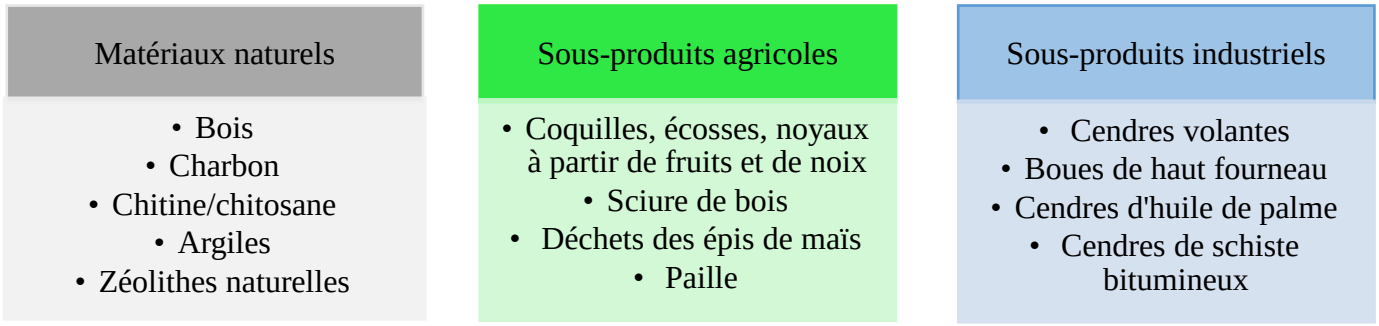


Figure 5. Différentes classes d'adsorbants.

I.7.3. Géosorbants dans les composantes de l'environnement

Les procédés de sorption dans certains compartiments environnementaux peuvent être utilisés à des fins de traitement de l'eau. Dans ces cas, le sol et/ou les matériaux de l'aquifère jouent le rôle d'adsorbants. Ils sont également appelés géosorbants (Yan and Quan, 2020). Ces éléments sont généralement des solides hétérogènes, composés d'éléments minéraux et organiques (Isakovski et al., 2020). Les composants minéraux sont principalement des substances oxydées et des minéraux argileux. En revanche, les fractions organiques des géosorbants sont des matières organiques absorbantes, capables de s'agréger avec les matières hydrophobes des solutés organiques (Ogbeide et al., 2018). Contrairement aux propriétés des adsorbants techniques, qui peuvent être influencées par des mesures techniques, les propriétés des géosorbants dans un compartiment environnemental donné sont fixes et doivent être acceptées telles quelles sont (Anuar and Chan, 2020). Toutefois, la composition et les propriétés de ces derniers peuvent être étudiées dans le cadre d'expériences sur colonne avec un dispositif expérimental, comparable à celui utilisé pour les études d'adsorption en lit fixe (Akar et al., 2018).

II. Technique de coagulation floculation

II.1. Définition

La coagulation-floculation (CF) est un processus de base dans plusieurs disciplines, notamment la biochimie, la fabrication du fromage et la fabrication du caoutchouc (Khai Ern; Lee et al., 2012)(Mekonnen et al., 2019)(Ouyang et al., 2021) ,et ce, en raison de sa facilité d'utilisation, de sa conception relativement simple et de sa faible consommation d'énergie. Cette technique combinée est considérée comme l'étape la plus cruciale de la séparation solide-liquide. Par conséquent, elle a était utilisée avec succès dans le domaine du traitement des eaux usées urbaines et dans différents types d'industries pour éliminer les impuretés (Teh et al., 2016), qui sont de nature colloïdale en

raison de leur charge, de leur petite taille inférieure à 1 µm et de leur rapport surface/volume élevé et afin d'améliorer l'agglomération de ces colloïdes fines en particules plus grosses (Pavón-Silva et al., 2009). Cela permet de réduire la turbidité, la matière organique naturelle ainsi que d'autres polluants organiques et inorganiques solubles dans les eaux usées (Choy et al., 2015). De plus, la CF peut être utilisée comme prétraitement en aval des processus de traitement ultérieur telles que la sédimentation et la filtration (Renault et al., 2009), comme post-traitement, ou même comme traitement principal en raison de la polyvalence du processus (Teh et al., 2016).

A ce propos, il est utile de rappeler que la clarification de l'eau par CF était pratiquée depuis l'Antiquité :

- En 2000 avant J.-C ; les Égyptiens, utilisaient des amandes étalées autour d'un récipient pour la clarification de l'eau d'une rivière et la floculation était obtenue en plongeant un bras dans le récipient (K. Dwarapureddi and Saritha, 2016).
- En 1500 avant J.-C ; les premiers Romains étaient également familiers avec l'alun (K. Dwarapureddi and Saritha, 2016).
- En 77 après J.-C l'utilisation de l'alun était mentionnée pour le traitement de l'eau (K. Dwarapureddi and Saritha, 2016).
- En 1757 ; l'alun était utilisé pour la coagulation dans le traitement de l'eau en Angleterre (K. Dwarapureddi and Saritha, 2016).
- En 1881 ; le traitement des approvisionnements publics en eau était plus effectué officiellement par l'alun (Bratby, 2006)(K. Dwarapureddi and Saritha, 2016).

Deux étapes distinctes se déroulent au cours de ce procédé :

1- Le mélange rapide du coagulant dispersé dans l'eau usée à traiter par coagulation (Teh et al., 2016).

2- L'agglomération des petites particules en flocs bien définis via une agitation douce par floculation. Enfin, on laisse les flocs se déposer et on les élimine sous forme de boue (Teh et al., 2016).

II.1.1. Coagulation

Le concept général de coagulation est probablement familier à de nombreuses personnes, qui connaissent la coagulation du sang, causée par des produits chimiques, lorsqu'il est exposé à l'air (Palta et al., 2014). Un autre exemple bien connu de coagulation est la cuisson à la coque d'un œuf, dans laquelle les protéines coagulent et durcissent sous l'effet de la chaleur(Zhu et al., 2014). Traditionnellement, la coagulation était utilisée principalement pour éliminer la turbidité de l'eau potable. Cependant, plus récemment, la coagulation s'est avérée être un processus efficace pour l'élimination de nombreux autres contaminants qui peuvent être adsorbés par les colloïdes (Gan et al., 2021), tels que les métaux, les matières organiques toxiques, les virus et les radionucléides

(Shammas, 2005;Peydayesh et al., 2021). Donc, on peut définir la coagulation comme un processus par lequel la déstabilisation d'une suspension ou d'une solution donnée est effectuée (Huang et al., 2021). En d'autres termes, la fonction de coagulation est de surmonter les facteurs qui favorisent la stabilité en neutralisant la charge de surface négative et en réduisant la force de répulsion présente entre les particules colloïdales. Et par un mélange rapide, ces derniers entrent en contact les unes avec les autres et forment de petits flocs d'un système donné (Othmani et al., 2020).

II.1.2. Floculation

La floculation est souvent considérée à tort comme le même processus que la coagulation ; ces deux procédés sont donc utilisés dans une certaine mesure de manière synonymique suite à quelques erreurs de terminologie. Mais en réalité, il s'agit de deux phénomènes différents qui peuvent se produire indépendamment (Santos et al., 2014). La floculation est le processus physique au cours duquel les particules déstabilisées (Salehizadeh et al., 2018), ou les particules fines formées par la coagulation sont amenées à se rassembler, à entrer en contact et à former ainsi de grands agglomérats (Dyer, 1995)(Amuda and Amoo, 2007)(VOLLAN, 2019) . En fait, ce processus se produit après une agitation lente pour augmenter la taille des particules, depuis les microflocs jusqu'aux particules en suspension visibles. Une fois floculées, ces dernières peuvent généralement être retirées ou séparées par filtration, filtrage ou flottation (Renault et al., 2009). Ainsi, la floculation peut être rendue plus efficace par l'ajout de polymères organiques à haut poids moléculaire (G. Zhao et al., 2017). Cette étape peut aider à renforcer le floc, à augmenter son poids et à améliorer la vitesse de décantation (Salehizadeh et al., 2018).

II.2. Coagulants et floculants

Les additifs conventionnels qui sont largement appliqués dans le traitement des eaux usées industrielles peuvent être qualifiés de coagulants ou de floculants en fonction de leur mode d'action. Ces produits peuvent être classés en deux groupes principaux : les additifs minéraux inorganiques qui sont utilisés comme coagulants et les matériaux polymères organiques et synthétiques qui sont employés comme floculants (Othmani et al., 2020) (**Figure 6**).

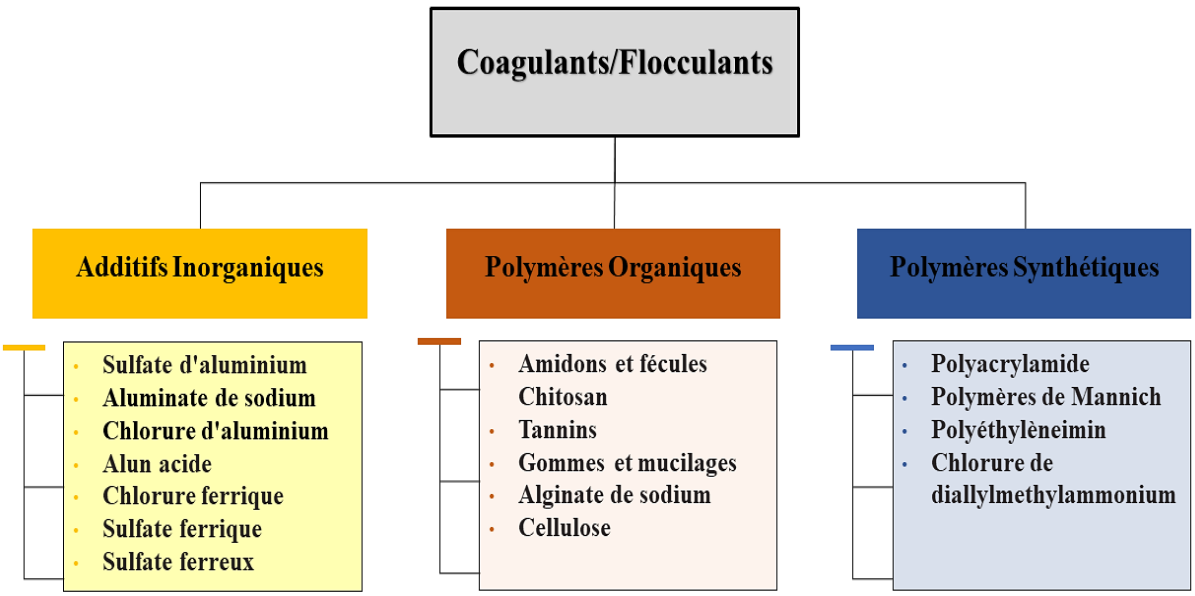


Figure 6. Additifs conventionnels appliqués dans le processus de coagulation floculation.

II.2.1. Coagulants/floculants d'origine chimique

En général, les produits chimiques largement utilisés dans le processus conventionnel de coagulation-floculation sont des sels métalliques comme les sels d'alun ($Al_2(SO_4)_3$, $AlCl_3$) (Jagaba et al., 2020), les sels ferreux ($FeCl_3$, $FeSO_4$) (Liang et al., 2019) et des polymères organiques comme l'acrylamide, l'acide acrylique et le polyacrylamide (Irfan et al., 2017). Malgré leur grande efficacité, outre les résidus qui en résultent dans les eaux traitées, les coagulants et floculants synthétiques génèrent, le plus souvent, une pollution solide secondaire appelée boue, connue pour sa faible ou nulle biodégradabilité et ses effets toxiques (Choudhary et al., 2019). Par conséquent, cette famille chimique de purificateurs d'eau est accusée d'avoir des impacts négatifs sur les êtres humains (Tomljenovic, 2011) et les écosystèmes (Renault et al., 2009)(Wang et al., 2015). Dans ce cadre, il a été signalé que la maladie d'Alzheimer pourrait être attribuée aux traces restantes d'aluminium dans les eaux usées traitées qui se retrouvent dans les nappes phréatiques ou les écosystèmes marins (Q. Zhang et al., 2019). De même, Tietz et al., 2019, ont démontré que la présence des traces d'aluminium dans les aliments provoque des maladies cancérigènes et génotoxiques aiguës (Tietz et al., 2019). D'autre part, les inconvénients et les menaces des floculants organiques synthétiques sur la santé humaine ont également été bien documentés, puisque la majorité des polymères commerciaux sont d'origine pétrolière et utilisent un traitement chimique qui n'est pas toujours sûr ou respectueux de l'environnement (Dearfield et al., 1988). Compte tenu de tous ces faits, le remplacement des coagulants/floculants chimiques synthétiques par des produits naturels efficaces et inoffensifs doit être considéré comme un besoin urgent (Othmani et al., 2020).

II.2.2. Polymères synthétiques

Les polymères synthétiques sont des polyélectrolytes hydrosolubles de haut poids moléculaire et de différentes iconicités, obtenus par polymérisation d'un ou de plusieurs monomères (Zhou et al.,

2019) ; leurs coûts sont beaucoup plus onéreux que les coagulants minéraux (Hargreaves et al., 2018), mais leur dose d'emploi est faible, ce qui peut compenser l'écart de prix (Rui et al., 2012). On distingue les coagulants, à forte charge cationique et faible poids moléculaire comme le DADMAC (chlorure de diallylméthylammonium) et les floculants de très haut poids moléculaire et charge ionique très variable comme les polyacrylamides (Lv et al., 2014). Ces polymères sont, en général, plus efficaces comme floculants, principalement en raison de la possibilité de contrôler des propriétés telles que le nombre et le type d'unités chargées et le poids moléculaire (Zhou et al., 2019). Cependant, ils peuvent être appliqués presque sur mesure plus répandue (Mehta et al., 2021). En général, les propriétés des polymères qui sont potentiellement importantes dans une application donnée sont :

- Type et structure chimique du polymère ou du copolymère
- Concentration de l'ingrédient actif
- Concentration du monomère libre
- Concentration et nature des autres impuretés ou constituants
- Poids moléculaire
- Viscosité dans des conditions spécifiques
- Proportion de groupes ionisables
- Densité de charge
- Quantité de matière insoluble présente.

II.2.3. Polymères organiques

Les polymères organiques sont des additives hydrosolubles d'origine animale ou végétale ; ces polymères possèdent un poids moléculaire plus faible que celui des polymères de synthèse. Ils sont généralement non ioniques et peuvent être modifiés chimiquement (Kurniawan et al., 2020).

Depuis longtemps, les bio-coagulants et bio-floculants ont été étudiés et souvent exploités dans la purification de l'eau douce (Diaz et al., 1999). En outre, au cours des dernières années, d'autres chercheurs ont exploré l'activité de coagulation-floculation de diverses parties de plantes et d'extraits dérivés de graines (Ngbolua et al., 2016)(Miinyi et al., 2021), de feuilles (Sellami et al., 2014), de tiges (Alwi et al., 2013), de coquilles de fruits et de déchets de noyaux (Iqbal et al., 2019) pour purifier une variété d'eaux douces (Jones and Bridgeman, 2016) et des eaux usées (Torres et al., 2019).

Les coagulants/floculants d'origine végétale promettent un grand progrès dans la technologie du traitement de l'eau en raison de leur innocuité, de leur biodégradabilité et de leur disponibilité. La substitution des coagulants/floculants synthétiques (Hussain and Haydar, 2019), tels que les sels d'aluminium , de fer et les polymères organiques, qui menacent notre écosystème par des matériaux naturels peut non seulement minimiser les dommages et les menaces sur l'écosystème par des résidus

dans les eaux traitées ou par les boues toxiques qu'ils génèrent, mais aussi ouvrir la voie à une ère de technologie propre et d'environnement durable (Hussain et al., 2019). Le **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** **Tableau 4** présente les avantages et inconvénients des différents types de coagulants et floculants.

Tableau 4. Avantages et inconvénients des différents types de coagulants et floculants.

Types	Bénéfices	Défauts
Agents inorganiques	• Efficacité élevée	• Formation des boues non biodégradables et visqueuses. • Problèmes sanitaires
Agents organiques synthétiques	• Dose plus faible est nécessaire • Formation d'un plus grand floc • Produit moins de boue	• Coûteux • Monomères résiduels peuvent causer des problèmes de santé
Agents naturels	• Respectueux de l'environnement • Formation de flocs plus solides	• Modification requise

II.3. Modes d'action des coagulants et des floculants

Le comportement des particules colloïdales présentes dans les eaux naturelles est fortement influencé par leur charge électrocinétique. Chaque particule porte une charge similaire, et presque toutes les impuretés colloïdales présentes dans l'eau sont chargées négativement ; de même, elles se caractérisent par une très faible taille qui varie entre environ 0,01 et 1µm. Par conséquent, ces particules ont tendance à rester en suspension de manière dispersée et ne peuvent pas sédimenter. Autrement dit, les forces attractives de Van der Waals entre les particules sont inférieures aux forces électriques de répulsion (Owodunni and Ismail, 2021). Donc, pour favoriser l'agglomération des colloïdes et leur séparation, il faut, d'une part déstabiliser la suspension par annulation du potentiel zêta durant l'étape de coagulation et augmenter la taille des microflocs issus de la coagulation : c'est l'étape de floculation.

II.3.1. Mécanisme de la coagulation

En théorie, il existe quatre mécanismes qui peuvent entraîner la déstabilisation d'une suspension et favoriser l'agglomération des particules lorsqu'elles entrent en collision (Amran et al., 2018), et qui sont :

1-la compression de la double couche

2-la neutralisation de la charge

3-le piégeage des colloïdes

4-le pontage intraparticulaire.

Mais pour les coagulants naturels d'origine végétale, seuls la neutralisation de la charge et le pontage polymère qui sont possible (Kristianto, 2017).

II.3.1.1. Mécanisme de compression de la double couche

Il implique la réduction de la double couche autour de la particule colloïdale par l'ajout d'ions positifs à une solution, ce qui augmente la force ionique de celle-ci (**Figure 7**), et diminue le potentiel de répulsion des particules de charge négative (Nharingo et al., 2015). Généralement, dans des conditions stables, la concentration de contre-ions est faible, ce qui rend difficile le rapprochement entre les particules en raison de leur épaisse double couche électrique. Cependant, lorsque la concentration des contre-ions augmente par l'ajout de sels, l'épaisseur de cette couche diffuse devient plus mince, et les particules peuvent se rapprocher avant de subir une répulsion (Teh et al., 2016).

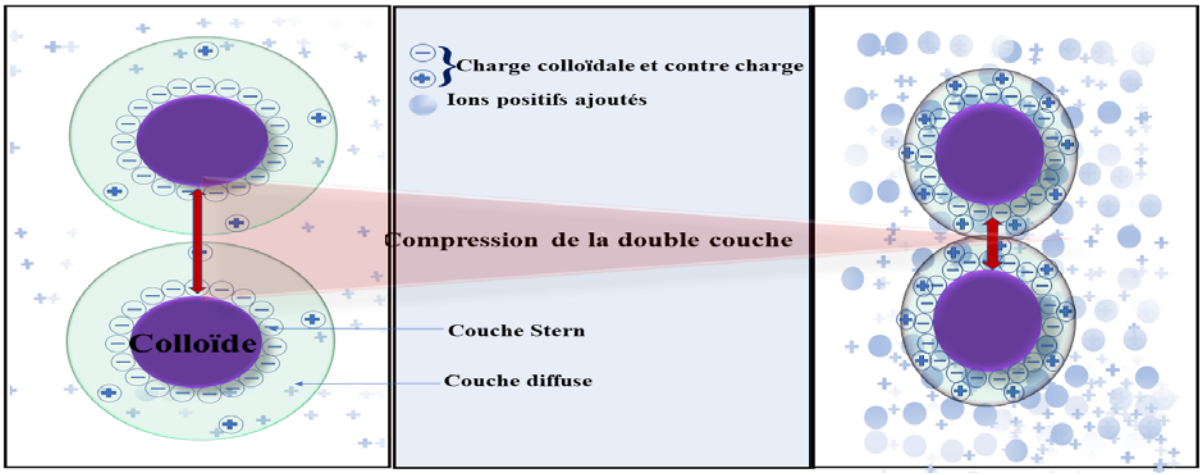


Figure 7. Schéma descriptif du mécanisme de compression de la double couche.

II.3.1.2. Neutralisation des charges

Cette méthode de déstabilisation est souvent réalisée par l'adsorption d'ions positifs des espèces d'hydrolyse métallique mononucléaires et polynucléaires ou de polyélectrolytes à la limite de la couche de STREN chargées négativement (**Figure 8**), ce qui favorise la neutralisation de la force de répulsion entre les particules colloïdales (Amran et al., 2018). En effet, ce processus est très prometteur surtout à l'échelle industrielle, et il est efficace pour neutraliser la charge de surface négative de nombreux types de particules, y compris les bactéries et les argiles (Teh et al., 2016). Par contre, une surdose des contre-ions dans l'agent coagulant peut inverser la charge des colloïdes, qui devient alors rentabilisée ; cela exige un dosage optimal requis pour une charge nette proche du zéro des particules, tout en quantifiant le potentiel zêta pour surveiller le degré de neutralisation de la charge (Choy et al., 2015)

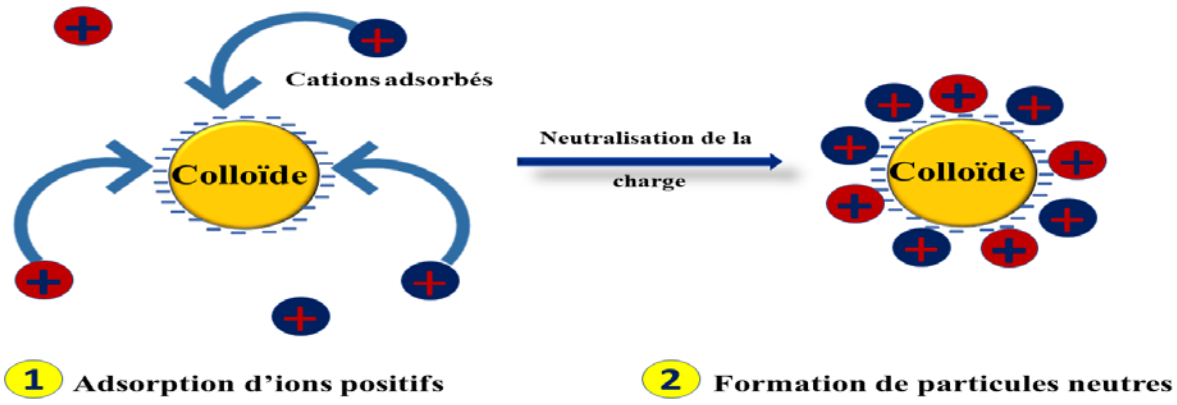


Figure 8. Schéma descriptif du mécanisme de la neutralisation des charges.

II.3.1.3. Emprisonnement dans un précipité

C'est le troisième mécanisme de déstabilisation des particules dans une suspension. Généralement, ce phénomène recommande l'ajout de coagulants métalliques à un dosage supérieur à la solubilité des précipités d'hydroxyde amorphe (Ghernaout, 2020). Habituellement, les molécules de l'agent coagulant possèdent une charge positive ; cela permet d'obtenir un floc. Lorsque le pH de l'eau est situé dans une plage acide ou neutre, les particules colloïdales et certains anions qui présentent le site de nucléation, vont accélérer la précipitation du floc. Une fois déposé, le floc précipité s'engrène alors avec les colloïdes dans l'eau et facilite son élimination, ce qui conduit à l'emprisonnement de la particule. L'avantage majeur de cette méthode, c'est qu'elle assure une agrégation plus rapide que la neutralisation de la charge en donnant des flocs plus grands et plus forts, et elle dépend peu de la nature des particules d'impuretés à éliminer (Teh et al., 2016).

II.3.1.4. Pontage interparticulaire

Il est généralement réalisé par l'ajout des molécules polymères, très longues hydrosolubles et contenant des groupes chimiques. Le rôle de chaine polymère consiste à adsorber les particules colloïdales à une de ses extrémités, soit par liaison chimique, soit par simple fixation physique (Shak and Wu, 2014), tandis que la majeure partie des sites libres s'étend vers la solution environnante pour entrer en contact et adhérer à d'autres particules pontées pendant le mélange et produit des flocs (Teh et al., 2014). On peut dire alors que les molécules polymères établissent des "ponts" entre les particules colloïdales (**Figure 9**). Dans ce mécanisme d'action, le polymère linéaire et de haut poids moléculaire s'avère être un coagulant très efficace par rapport aux structures ramifiées ou réticulées de même poids moléculaire (Teh et al., 2016).

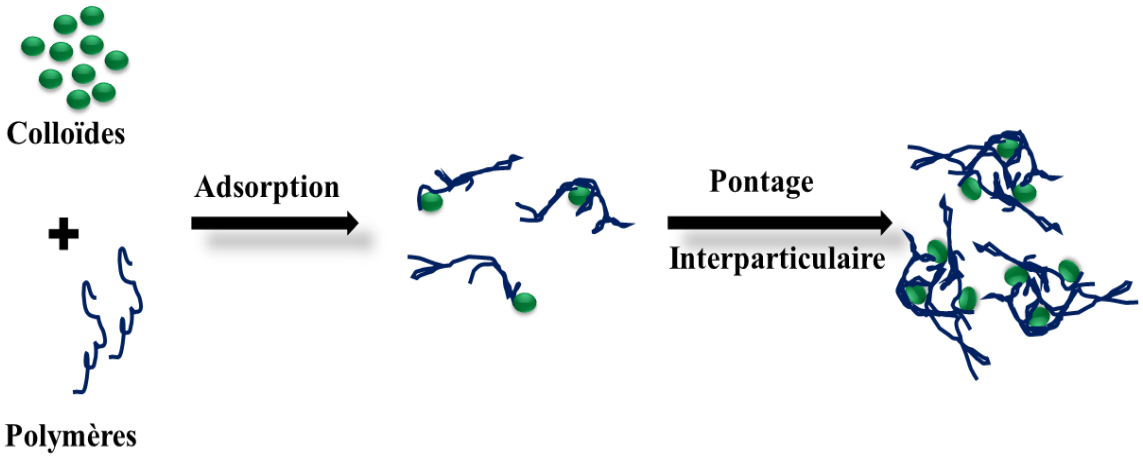


Figure 9. Schéma descriptif du mécanisme de Pontage interparticulaire.

II.3.2. Mécanisme de la floculation

La floculation est nécessaire après la déstabilisation ; elle permet d'induire l'agrégation et la sédimentation à de grands agglomérats (Saritha et al., 2017). Selon la nature des particules, le processus global de floculation est subdivisé en deux étapes :

II.3.2.1. Floculation péri-cinétique (micro-échelle)

Elle se produit automatiquement et immédiatement après la déstabilisation, et tout au long de l'agitation thermique aléatoire des molécules de fluide connue sous le nom de mouvement brownien (Kitchener, 1972) ; le floc formé pendant la floculation péricinétique a de faibles caractéristiques de décantation, car le processus est limité par la taille du floc et n'est capable d'éliminer que des particules minuscules (Bratby, 2006).

II.3.2.2. Floculation orthocinétique (macro-échelle)

Elle sert d'étape de conditionnement au stade ultérieur de la floculation pour former des macroflocs tout en favorisant une décantation efficace des flocs ; alors, cette étape induit le contact des particules par le mouvement doux du fluide. En général, le mouvement des agrégats peut être provoqué par une agitation mécanique afin de générer des gradients de vitesse dans le liquide et améliorer le contact entre les particules (Ives, 1978). Le taux de floculation basé sur l'action orthocinétique dépend de la nature des particules, de leur taille et de leur concentration. Elle dépend également de la vitesse d'agitation (Scholz, 2016). Sur la base d'une approximation générale, la formation de flocs orthocinétiques est prédominante dans un système avec des particules de plus de 1µm de diamètre, et plus rapide dans les suspensions concentrées (Bratby, 2006).

II.4. Facteurs affectant l'efficacité de la coagulation-floculation

L'efficacité du traitement par coagulation-floculation dépend de nombreux facteurs, Par conséquent, cela requiert une optimisation des paramètres du procédé, tel que le pH, le type et la dose du coagulant ou du floculant, le temps et la vitesse d'agitation, la température et le temps de décantation.

D'autres paramètres sont fortement liés à la nature de l'effluent à traiter ; ils comprennent la concentration initiale des contaminants, la turbidité et bien d'autres.

II.4.1. Dosage

Il est établi que le dosage optimal est un facteur important et critique, qui varie en fonction du poids moléculaire, du caractère ionique et du degré ionique du coagulant et du floculant. En général, des dosages inadéquats ou excessifs peuvent entraîner de mauvaises performances du processus entier. Un faible dosage de coagulant se traduit par une activité coagulante plus faible parce qu'il y a un manque de composé actif pour déstabiliser les charges sur le colloïde et former des ponts entre eux (Cassabarbosa et al., 2015). Un dosage optimal permet de minimiser le coût du dosage et la formation de boue tout en favorisant l'augmentation de sites actifs, qui neutralisent les charges sur les colloïdes et améliorent ainsi les performances du traitement (Wasewar et al., 2010). Mais, un dosage excessif provoque une agitation durant le processus de sédimentation, ce qui entraîne, soit une remise en suspension des particules agrégées, soit des changements insignifiants observés lorsque le dosage de coagulant est appliqué au-delà du point de concentration critique de coagulation. Alternativement, une restabilisation peut apparaitre lorsque la plupart des sites d'adsorption sont occupés par des espèces polymériques, ce qui empêche la formation de ponts entre les particules adjacentes (Chinson, 2020).

II.4.2. pH

Globalement, un contrôle approprié du pH est crucial dans toute application de traitement par coagulation-floculation, et ce, pour assurer une grande efficacité du processus de traitement. En effet, il est largement connu que l'efficacité de la plupart des coagulants et des floculants conventionnels est très sensible au pH initial des effluents, qui n'affecte pas seulement la charge de surface des coagulants, mais qui a aussi des effets différents sur la stabilisation de la suspension, la DCO et les MES. Donc, une plage de pH spécifique est habituellement déterminée par le type d'eaux usées et le coagulant utilisé (Saritha et al., 2017). Pour les polymères cationiques, des valeurs faibles de pH reflètent une concentration d'hydrogène H+ élevée ; ceci réduit l'efficacité de l'effet de pontage car, dans ce cas, les ions H+ chargés positivement sont attirés par la surface du colloïde de charge opposée, produisant ainsi un floc de faible poids moléculaire. De même, une forte concentration d'ions OH- affecte l'effet de pontage en occupant les sites actifs de charges positives (Chinson, 2020).

Cependant, la majorité des coagulants inorganiques classiques fonctionnent à des pH allant de 3 à 9. Par exemple, les sels métalliques hydrolysant tels que, les dérivés de l'aluminium ont tendance à être présents sous la forme d'espèces Al chargés positivement dans l'effluent avec des valeurs de pH inférieures à 6. Ceci est favorable à la neutralisation des charges, mais simultanément défavorable par rapport aux mécanismes, car il nécessite un dosage plus élevé de coagulant et produit une plus

grande quantité de boue. À un pH supérieur à 6, la formation rapide de précipités amorphes favorise le piégeage des particules par le floc de balayage (Hendricks, 2016). Donc, on peut dire que le mécanisme de déstabilisation présent pendant la coagulation dans la gamme de pH efficace varie avec la relation dose de coagulation-concentration de colloïdes (Teh et al., 2016).

II.4.3. Vitesse d'agitation

La vitesse d'agitation, est une étape décisive du traitement des eaux usées par le processus de coagulation-floculation. Parce qu'habituellement, c'est la vitesse de l'agitateur qui exerce des forces pour rapprocher les colloïdes. De plus, le coagulant a un effet sur la taille et la force des flocs formés. Par conséquent, la vitesse peut être ajustée selon l'objectif envisagé (Teh et al., 2016). Par exemple, la vitesse d'agitation doit être élevée pendant le mélange de l'agent coagulant et de l'échantillon d'eau usée ; cela permet d'assurer une dispersion uniforme du coagulant, d'augmenter la probabilité du taux de collision des particules et de favoriser par la suite une grande formation des flocs moins compacts. Tandis qu'un taux de mélange lent doit être utilisé lorsque le floc commence à se former dans la phase de floculation en vue d'augmenter la taille des flocs qui deviennent plus forts (Chinson, 2020). En bref, le taux de mélange lent ne doit être ni trop faible ni trop élevé. Si la vitesse d'agitation est trop faible, les colloïdes mettront plus de temps à s'agglomérer et à coaguler au fond du bécher. En revanche, si l'agitateur tourne à une vitesse extrêmement élevée, il risque de briser le floc qui s'est formé précédemment (Choong Lek et al., 2018).

II.4.4. Temps d'agitation

Le temps de mélange joue un rôle important dans l'efficacité de la collision et dépend fortement du type d'agitation. Les vitesses de mélange rapides doivent être accompagnées d'un temps de mélange plus court afin de garantir une plus grande croissance des flocs. Il est intéressant de remarquer au passage qu'un temps de mélange prolongé durant cette phase provoque la rupture des flocs jusqu'à une taille la plus petite. Cependant, dans le processus de floculation, le mélange lent est un élément clé pour obtenir les meilleures performances (Saritha et al., 2017). Une prolongation de la phase de mélange lent après une certaine période laisse suffisamment de temps aux agrégats pour se restructurer en un floc plus compact, plus résistant au cisaillement et de taille assez importante pour permettre leur élimination efficace dans le processus de sédimentation (Wang et al., 2021).

II.4.5. Temps de décantation

L'efficacité du processus de séparation solide-liquide est fortement influencée par les caractéristiques des flocs, c'est-à-dire qu'elle dépend grandement du type de coagulant et/ou de floculant utilisé dans le traitement ainsi que du type d'eaux usées. Généralement les plus gros flocs se déposent plus rapidement en raison de leur densité élevée, suivis des flocs de taille moyenne et petite (Teh et al., 2016). Cependant, l'élimination de MES n'est constante qu'après un temps bien déterminé. Ceci est dû au fait que la majorité des solides à haute densité sont éliminés, laissant des

particules de petite taille qui sont fragiles et difficiles à séparer de l'effluent, ce qui implique leur faible vitesse de sédimentation et exige un temps plus long pour que le coagulant puisse lier ces particules qui restent éloignées les unes des autres (Chinson, 2020).

II.4.6. Température

La température a un effet important sur les performances de coagulation et de floculation, car elle influence le transport des particules et le taux de collision en faisant varier la densité et la viscosité de la suspension. En outre, l'efficacité de chaque type de coagulant ou de floculant varie également en fonction de cet effet (Teh et al., 2016).

Conclusion

Actuellement, dans une certaine mesure, les problèmes environnementaux créés par les eaux usées ont été abordés par différentes approches chimiques, physiques et biologique. Cependant, l'utilisation de certaines techniques peut augmenter le coût opérationnel. L'application d'autres procédés comme le traitement biologique pour l'épuration des rejets de la tannerie semble être un peu difficile. En effet, ces derniers qui présentent souvent une nature toxique à cause de leur grande teneur en produits chimiques et en métaux lourds, peuvent notamment affecter la croissance des micro-organismes. En revanche, l'adsorption sur les systèmes continus et la coagulation-floculation qui constituent des méthodes économique et écologique par le biais de la valorisation des biomasses peuvent être une alternative intéressante.

Partie 2 : Matériel et méthode

Chapitre 1 : Descriptions des sites d'études, prélèvement, suivie temporel et caractérisation de l'effluent de la tannerie

Partie 2 : Matériel et Méthodes

Chapitre 1 : Descriptions des sites d'études, prélèvement, suivie temporel et caractérisation de l'effluent de la tannerie

Introduction

Au Maroc, les polluants très nocifs provenant des industries et qui peuvent être drainés par les eaux usées, constituent l'un des facteurs cruciaux entrainant une dégradation des milieux récepteurs. La ville de Fès fait partie des régions qui ont connu un développement industriel important dont les plus actives sont les tanneries, les dinanderies, les unités de textile et les poteries (Koukal et al., 2004)(Rodier, 2009). L'industrie de tannage qui compte parmi les activités artisanales les plus anciennes, contribuent beaucoup au développement économique de la région de Fès, néanmoins considérée comme la plus polluante. Cette dernière pose plusieurs problèmes à cause des opérations incompatibles avec les conditions sanitaires à l'intérieur et à l'extérieur des ateliers ainsi qu'avec la production quotidienne de substances toxiques déversées dans les cours d'eau avoisinants sans aucun traitement (Perrin et al., 2014; A Omor et al., 2019).

La composition en substances prioritaires et émergentes des effluents peut subir un certain nombre de modifications dues soit à une contamination éventuelle des matériaux servant aux prélèvements, soit à un changement saisonnier, comme ça peut être aussi dues au choix inadéquat des points de prélèvement (Hidayaturrahman and Lee, 2019). Pour cela, la mise en œuvre d'une phase de préparation est nécessaire avant de passer à l'étape de caractérisation. Donc il s'agit en premier lieu de faire une visite préliminaire du site d'étude et d'acquérir toutes les informations nécessaires. Il faut par la suite, déterminer les périodes favorables à la réalisation d'échantillonnage en tenant compte des contraintes particulières. Il convient enfin de faire une acquisition du matériel spécifique et d'établir les conditions nécessaires de prélèvement, d'échantillonnage, de transport et de stockage, et ce, afin de prévenir et limiter tout type de modification physico-chimique ou microbiologique (Choubert et al., 2009).

I. Description du site d'étude

Dans la présente étude, nous avons choisi deux sites d'échantillonnage connues comme sources de pollution, qui étaient principalement des usines de traitement des peaux de bovins (**Figure *10***).

Le premier site d'étude constitue une unité de tannage moderne située à Dokkarat qui est un quartier industriel ayant une superficie de 116 ha et qui s'étend sur la rive droite de l'Oued Fès. Ce quartier englobe plusieurs unités industrielles dont les tanneries modernes avec un nombre total de 18 unités (El Fellah Idrissii, 2002).

Le deuxième site d'étude se trouve à Ain nokbi localisé au nord-est de Fès. Ce quartier couvre une superficie de 73 ha et comprend les plus grosses industries présentant un aspect moderne et artisanal dont les principales activités sont les industries des poteries et des tanneries (El Fellah Idrissii, 2002).



Figure 10. Situation géographique des sites d'échantillonnage.

II. Échantillonnage des effluents issus de l'activité de la tannerie

Les prélèvements d'échantillons d'effluents ont été effectués de manière manuelle et instantanée dans quatre points successifs, déterminants la fin de chaque opération. Les opérations peuvent être présentés comme suite : l'épilage-pelanage (TE1), le rinçage (TE2), le déchaulage-confitage (TE3) et le tannage au chrome (TE4). Tous les échantillons ont été soigneusement étiquetés, transportés dans des flacons en polyéthylène, stérilisés à l'autoclave à 120 °C pendant une heure, et immédiatement conservés dans un réfrigérateur à une température de 4°C selon les normes AFNOR établies par Rodier (Rodier, 2009). Avant d'être utilisés, les quatre rejets sont laissés à température ambiante et mélangés à volume égal pour former un échantillon composite (TEM). La **Figure 11** représente l'ensemble des rejets liquides issus des différentes étapes de tannage.

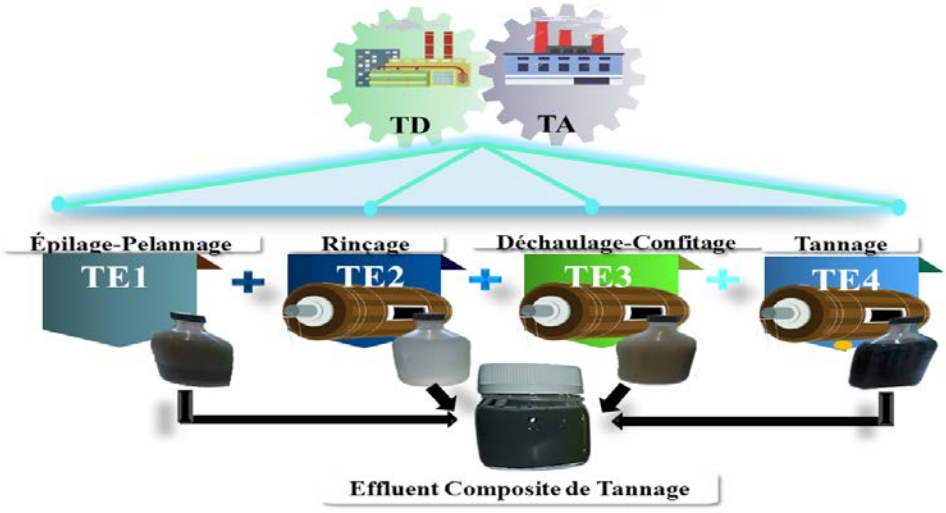


Figure 11. Points d'échantillonnage des rejets liquides durant les différentes opérations de l'activité de la tannerie.

III. Suivi temporel des effluents de la tannerie

Afin de voir l'impact de la variation saisonnière sur les caractéristiques des paramètres physico-chimiques des effluents. L'échantillonnage a été relevé 2 fois par trimestre soit à partir de l'unité industrielle située dans le quartier Dokkarat (TD) en 2018 ou à partir de la tannerie moderne située à Ain nokbi (TA) en 2019. Le **Tableau 5** représente les dates relatives aux périodes de prélèvement pour les deux tannerie TA et TD.

Tableau 5. Suivi temporel des rejets de tannage dans les deux sites d'étude.

Saisons	Date des prélèvements à partir de	
	Tannerie de Dokkarat-Fès	Tannerie d'Ain Nokbi-Fès
Hiver	09-01-2018	15-01-2019
	26-02-2018	19-02-2019
Printemps	29-03-2018	30-03-2019
	06-05-2018	13-05-2019
Été	16-06-2018	04-06-2019
	12-09-2018	15-09-2019
Automne	10-10-2018	23-10-2019
	19-12-2018	22-12-2019

IV. Techniques de caractérisation physico-chimique de l'effluent de la tannerie

La caractérisation physico-chimique de l'effluent de la tannerie avant et après traitement a été réalisée selon les méthodes décrites par Rodier, 2009 (Rodier, 2009). Les paramètres analysés sont principalement : l'absorbance, le pH, la conductivité électrique (CE), la MES, la DCO, la DBO5, les formes azotées, les orthophosphates et les sulfates.

Le calcul de la variation de l'ensemble des paramètres X est exprimé en pourcentage et basé sur la formule de l' **Équation 1** :

Équation 1 :

$$\%\ abattement = \frac{\mathrm{Ci} - \mathrm{Cf}}{\mathrm{Ci}} \times 100$$

avec : Ci= la concentration initiale de X dans l'effluent.

Cf= la concentration finale de X dans l'effluent.

IV.1. Coloration

La spectrophotométrie d'absorption est une technique qui repose sur la capacité de certains éléments en suspension ou certaines substances colorées dans un liquide à absorber les radiations et la lumière dans le domaine du spectre visible à une longueur d'onde λ comprise entre 380 nm et 750 nm environ. Cette propriété permet un dosage spectrométrique colorimétrique grâce à la loi de Beer-Lambert, qui est fondée sur la mesure de l'absorbance ou de la densité optique d'une solution à doser (Collivignarelli et al., 2019; Kumar and Gill, 2018).

Au cours de ce travail, des études cinétiques colorimétriques ont été effectuées, et l'absorbance de l'effluent composite de tannage a été déterminée à l'aide d'un spectrophotomètre UV à mono faisceaux modèle BioSpec-mini à une longueur d'onde maximale (λmax) égale à 400 nm. La **Figure 12** représente le spectre d'absorbance de l'effluent composite de la tannerie qui permet la détermination de la longueur d'onde maximale

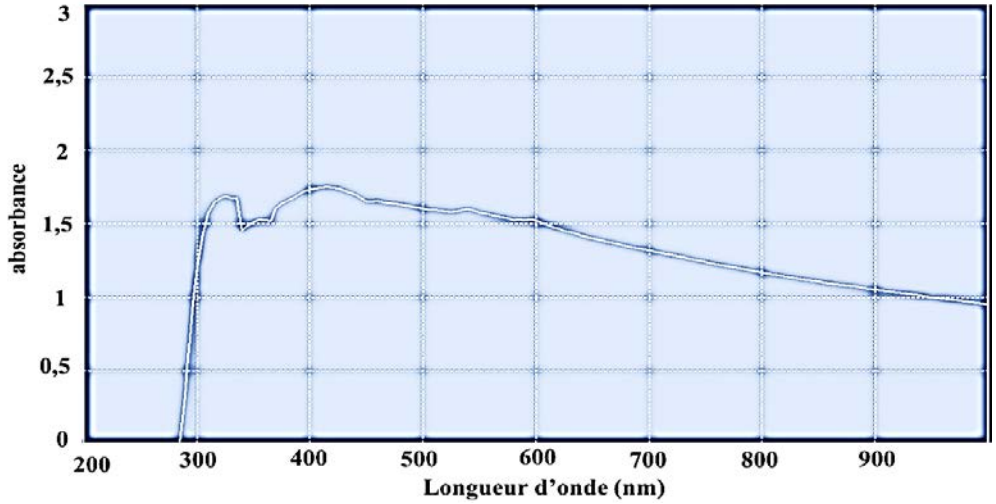


Figure 12. Spectre d'absorbance de l'effluent composite de la tannerie.

IV.2. Acidité (pH)

Le pH ou bien le potentiel d'hydrogène qui mesure l'acidité ou la basicité d'une solution a été mesurée à l'aide d'un pH-mètre XS instrument.

IV.3. Conductivité électrique

La conductivité électrique (CE) qui présente une expression numérique de la capacité d'une solution à conduire le courant électrique est mesurée grâce à un conductimètre de type WTW LF 197, Tetracon325, et exprimée en $\mu S.cm^{-1}$.

IV.4. Matière en suspension

Avant de mesurer le taux de la MES qui comprend toutes les matières minérales ou organiques qui ne se solubilisent pas dans l'eau, les éléments grossiers ont été éliminés de l'échantillon à l'aide d'un tamis à mailles de 5 mm. Par la suite, les matières en suspension sont déterminées par la méthode de centrifugation. Pour cela un volume de 20 mL de l'effluent composite de tannage est centrifugé à 6000 $tr.min^{-1}$ pendant 20 minutes. Le culot est mis dans une tare préalablement pesée puis séchée à l'étuve à 105 °C jusqu'à une masse constante. La concentration de MES est calculée par la relation de l'équation **Équation 2** :

Équation 2 :

$$MES = \frac{P0 - P1}{V} \times 100$$

Avec P0 : le poids de la tare vide ; P1 : poids de la tare après séchage de l'échantillon à l'étuve.

IV.5. Demande chimique en oxygène

La demande chimique en oxygène (DCO) correspond à l'estimation des matières oxydables présentes dans l'eau, d'origine organique ou minérale ; elle est exprimée en mg d'O_2.L^{-1}. La détermination de la DCO est effectuée par la méthode de dichromate de potassium dont le principe est basé sur une oxydation à ébullition des matières oxydables à 150°C pendant 2 heures, par un excès de dichromate de potassium en milieu acide et en présence de sulfates d'argent comme catalyseur et du sulfate de mercure comme complexant des chlorures. Après l'oxydation, la densité optique de l'échantillon est déterminée par spectrophotométrie type UV/visible de marque JENWAY6105 à une longueur d'onde de 585 nm.

IV.6. Demande biochimique en oxygène

La mesure de la DBO5 qui désigne la quantité d'oxygène nécessaire aux microorganismes décomposeurs pour dégrader et minéraliser la matière organique présente dans l'eau polluée se fait immédiatement après le prélèvement. Elle consiste également à incuber un volume (V) de l'échantillon estimé à partir de la DCO et à le mettre durant 5 jours dans un DBO-mètre de type OxitopR IS6 (ET 618-4/619-4) à l'obscurité et à une température de 20°C, la valeur trouvée est exprimée en mg d'O_2.L^{-1}.

IV.7. Rapport DCO/DBO5

Le rapport DCO/DBO5 présente un intérêt primordial pour le traitement des eaux résiduaires, parce qu'il permet une évaluation de la possibilité d'une eau usée à se biodégrader. Ce qui va conditionner le choix du procédé de traitement **(Figure 13)**.

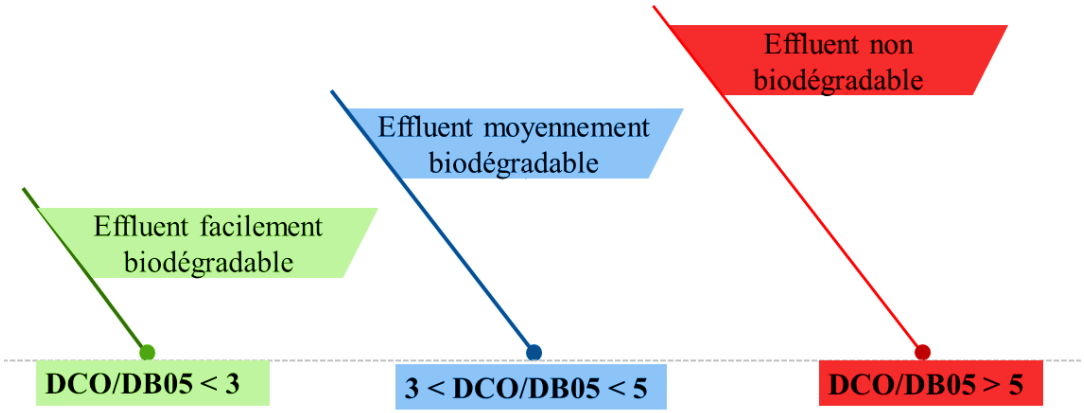


Figure 13. Biodégradabilité de la matière organique d'un effluent en fonction du rapport DCO /DBO5.

IV.8. Nitrates (NO_3^-)

Le principe du dosage des nitrates dans l'effluent d'une tannerie repose sur la réaction de ceux-ci avec l'acide sulfosalicylique. Le dérivé obtenu donne en présence d'ammoniaque une coloration jaune, stable, mesurée par dosage colorimétrique à une longueur d'onde de 415 nm.

IV.9. Nitrites (NO_2^-)

Le nitrate est dosé selon la méthode de Zambelli, qui repose sur la formation d'un complexe coloré en jaune après réaction de l'acide sulfurique en milieu chlorhydrique, en présence d'ions ammonium et de phénol avec les ions NO_2^-. L'intensité de ce complexe est proportionnelle à la concentration en nitrites qui est mesurée par spectrophotomètre à une longueur d'onde de 425 nm.

IV.10. Ammonium (NH_4^+)

Les ions ammonium sont déterminés par la méthode de l'indophénol. La présence d'un catalyseur comme le nitroprussiate de sodium en milieu alcalin permet la formation d'indophénol bleu susceptible de dosage colorimétrique à travers une interaction entre les ions NH_4^+ et le phénol et l'hypochlorite de sodium. La lecture de la densité optique au spectrophotomètre se fait à une longueur d'onde est de 630nm.

IV.11. Orthophosphate (PO_4^{3-})

La détermination de la concentration est basée sur la formation d'un complexe avec le Molybdate et le tartrate double d'antimoine et de potassium. Ce complexe est réduit par le composé d'acide ascorbique fortement coloré en bleu. La lecture de la densité optique se fait à une longueur d'onde de 882 nm.

IV.12. Sulfates (SO_4^{2-})

Le dosage des sulfates se fait par la stabilisation du précipité de sulfate de baryum formé en milieu chlorhydrique à l'aide d'une solution de tween 20 ou de polyvinyle-pyrrolidone. Les suspensions homogènes sont mesurées au spectromètre à 650 nm.

V. Technique de caractérisation des éléments traces métalliques

La détection simultanée des éléments traces métalliques des échantillons liquides a été réalisée par une méthode analytique constituée d'une chambre de nébulisation, d'une torche à plasma et d'un détecteur ; il s'agit de la spectrométrie d'émission atomique par plasma à couplage inductif (ICP-AES). C'est pour cela que les échantillons sont filtrés à l'aide d'un filtre à papier de 0 ,45 µm de diamètre, puis les éléments cibles sont détectés à partir du rayonnement émis lors de leur ionisation. Dans cette étude l'analyse par ICP-AES a été entretenue à la cité d'innovation de Fès à l'aide d'une spectroscopie de type Horiba Jobin Yvon. Les éléments recherchés sont : Ag ; Al ; As ; B ; Ba ; Be ; Bi ; Ca ; Cd ; Co ; Cr ; Cu ; Fe ; K ; Mg ; Mo ; Na ; Ni ; P ; Pb ; Sb ; Se ; Si ; Zn.

VI. Techniques de caractérisation microbiologique

L'analyse bactériologique de l'effluent composite de la tannerie a été faite pour objectif de rechercher les germes susceptibles d'être pathogènes et pour évaluer sa qualité bactériologique. C'est pourquoi, trois étapes d'analyse ont été réalisées au sein du laboratoire de chimie à la Faculté de médecine et de pharmacie de Fès sous une haute KÖTTERMANN. Cela a été fait en respectant les conditions aseptiques pour éviter tout type de pollution accidentelle. Les opérations préalables consistent en plusieurs actions précises (Rodier, 2009) :

- laver, désinfecter ou stériliser tous les outils nécessaires ;
- préparer les milieux de culture ;
- autoclaver les milieux qui nécessitent un autoclavage ;
- et enfin, répartir les milieux solides dans les boîtes de pétrie et les milieux liquides dans les tubes.

VI.1. Étape de dénombrement

Le principe consiste à cultiver les germes recherchés sur des milieux sélectifs. Après l'obtention d'un nombre acceptable de colonies qui est compris entre 30 et 300, la charge microbienne est calculée selon l'**Équation 3** :

Équation 3 :

$$\textbf{Unité Formant Colonie } (\boldsymbol{UFC}) = \frac{\text{Nombre de colonies obtenues} \times \text{Facteur de la dilution}}{\text{Volume de l'échantillon étalé(ml)}}$$

Il existe plusieurs méthodes pour effectuer un dénombrement et parmi lesquelles nous avons utilisé l'étalement en surface, l'ensemencement en masse dans les tubes et l'incorporation en gélose :

VI.1.1. Étalement en surface

Le dénombrement par étalement en surface sur milieu gélosé consiste à déposer un faible volume de la prise d'essai et la répartir soigneusement à l'aide d'un étaloir stérile. Ensuite, l'incubation se fait dans les conditions qui favorisent la croissance de chaque type de germes.

VI.1.2. Ensemencement en masse dans les tubes

Il s'agit de verser 1 mL de l'échantillon et ses dilutions décimales dans des tubes stériles, couler la gélose fondue et refroidie, homogénéiser la mise en culture, laisser solidifier et incuber à la température correspondante.

VI.1.3. Incorporation en gélose

Le dénombrement se fait par la mise en culture de 1 mL d'échantillon dans une boîte de pétri stérile ; la répartition de ce dernier et de ses dilutions décimales au fond de la boîte et l'écoulement de la gélose se fait tout en mélangeant par rotation. Les boîtes sont laissées à solidifier après avoir mis le

couvercle. Finalement, l'incubation se fait à une température et une durée qui concorde avec chaque type de bactéries.

VI.2. Étape d'isolement

Elle se fait par le repiquage judicieux de certaines colonies bien sélectionnées des cultures déjà réalisées dans un milieu ordinaire comme la gélose nutritive, la gélose de Plate Count Agar (PCA) ou la gélose Tryptone-Soja (TSA) par méthode d'ensemencement. Ces colonies sont incubées pour favoriser la croissance bactérienne.

VI.3. Étape d'identification

L'identification des souches correspondantes se fait, soit par un isolement sélectif, soit par une identification biochimique spécifique, ou encore par une caractérisation sur la galerie API. Le **Tableau 6** représente les germes recherchés dans l'effluent composite de la tannerie et les détails concernant leur dénombrement, leur isolement et leur identification selon les méthodes normalisées AFNOR (Rodier, 2009).

Tableau 6. Différentes étapes de la caractérisation microbiologique des effluents de la tannerie

Germes à rechercher	Dénombrement	Isolement
FMAT	Ensemencement en profondeur dans la gélose nutritive et incubation à 30 ou 37°C pendant 24 h	Isolement sur milieu ordinaire Gélose nutritive
Coliformes fécaux	Étalement en surface sur Tergitol + TTC et incubation à 40±1°C pendant 24 h	Ensemencement en surface sur milieu ordinaire PCA
Entérocoques intestinaux	Étalement en surface sur Slanetz et Bartley et incubation à 37±1°C pendant 24 à 48 h	Isolement sur milieu ordinaire Gélose nutritive
Staphylococcus aureus	Étalement en surface sur baird Parker et incubation à 37±1°C pendant 24 à 48 h	Ensemencement en surface sur milieu ordinaire TSA
Anaérobies sulfito-réducteurs (ASR)	Ensemencement de l'échantillon en tubes de 20 mL avec TSC+D-cyclosérine et incubation à 37±1°C pendant 24 h	———
Pseudomonas	Etalement en surface sur gélose au Cetrimide et incubation à 37±1°C pendant 24 h	Isolement sur milieu ordinaire Gélose nutritive
Salmonelle	Étape de préenrichissement Sur eau peptonée tamponnée EPT 2xconcentré et incubation à 37±1°C pendant 24h Étape d'enrichissement dans 10 ml de bouillon Rappaport, et incubation pendant 24h à 44±0,5°C	Ensemencement en surface et sur 3 par épuisement sur milieu sélectif de la gélose Hektoen et incubation à 37°C pendant 24h. puis purification sur milieu ordinaire
Vibrion	Enrichissement sur EPT 10x concentré et incubation à 37±1°C pendant 24h.	———

Chapitre 2. Préparation des biomasses et techniques de caractérisation

Chapitre 2 : Préparation des biomasses et techniques de caractérisation

Introduction

l'utilisation de matériaux chimiques et de synthèse augmente le coût opérationnel du traitement et réduit la praticité de la technique choisis (González-lópez et al., 2020; Sithole et al., 2020). D'où l'intérêt de l'utilisation des substances durables, issues de la valorisation des sources extensibles comme les déchets agro-industriels et les biomasses en tant que matériaux largement disponibles à faible coût et capable de remplacer les produits synthétisés (Elmountassir et al., 2019; Achazhiyath Edathil et al., 2020; Hernández-Abreu et al., 2020). Dans le même contexte, et dans le cadre d'une stratégie écologique, cette étude a porté sur la réutilisation de matériaux naturels, et ce, pour expliquer les mécanismes intervenant dans la diminution de la charge polluante contenue dans l'effluent de la tannerie ; une caractérisation physico-chimique et texturale a été réalisée pour chaque adsorbant.

I. Préparation des adsorbants

Les matrices adsorbantes utilisées dans cette étude sont des cendres de mâchefers obtenus par la combustion de résidus d'écorce d'eucalyptus dans un « hammam » traditionnel de la ville de Fès, des sables marins originaires d'une plage marocaine située dans la ville de Rabat et des cendres volantes récoltées au niveau de la société JLEC de Jorf Lasfar, situé à 17 km d'El Jadida. Ces adsorbants ont été rincés avec de l'eau ultrapure plusieurs fois jusqu'à ce que les impuretés aient été éliminées et le pH stabilisé. La phase solide a été filtrée et séchée à 80 °C pendant 24 h pour une élimination totale de l'eau, puis tamisée pour obtenir des fractions de diamètre compris entre 30 et 125 µm (Azoulay et al., 2020; El Mouhri et al., 2020; Karunarathne and Amarasinghe, 2013).

II. Préparation des agents coagulants

Les graines de *parkinsonea aculeata* (PA) sont récoltées au sein du Centre Hospitalier Universitaire Hassan II de Fès et les graines du fenugrec (FN) sont achetées sur un marché local à Fès. Avant leur utilisation en tant qu'agents coagulants, les deux types de graines sont lavées, séchées dans une étuve à 60 °C pendant environ 48 heures, broyées et tamisées pour obtenir une fraction en poudre de 100 à 400 µm de diamètre (Feihrmann et al., 2017; Megersa et al., 2019). Afin de prévenir une réhumidification ou une formation de moisissures, les poudres obtenues ont été stockées dans un récipient hermétique.

La préparation des biocoagulants a été réalisée par la mise en solution d'une masse de 25g de chaque poudre de graines avec un litre d'eau froide sous agitation pendant 1 heure. Les suspensions qui en résultent ont été centrifugées à 4000 tours par minute pendant 10 minutes et filtrées à travers un papier filtre dont la taille des pores est de 0,45 µm pour l'extraction d'une solution mucilagineuse riche en polysaccharide et qui sert dans le processus de coagulation (Sui Kim et al., 2020). Le

coagulant chimique a été préparé en solubilisant 25 g de la poudre du sulfate d'aluminium (SA) dans un litre d'eau distillée par agitation mécanique.

III. Méthodes de caractérisations

III.1. Courbe granulométrique

La courbe granulométrique qui a permis la séparation des différentes fractions pour les trois adsorbants étudiés a été établie à l'aide d'une tamiseuse vibrante RETSCH de la série AS 200 et les pourcentages (%) simples de chaque type d'adsorbant ont été déterminés après avoir pesé le poids total de la matrice adsorbante et le poids de chaque fraction (Lakhloufi et al., 2018)(Thior et al., 2019).

III.2. Caractérisation par Diffraction des Rayons X

L'identification des phases cristallisées et de la minéralogie des poudres solides des 3 adsorbants avant et après saturation, des deux biocoagulants et du biofloculant a été réalisée à la cité d'innovation de Fès par un diffractomètre à rayons X Panalytical X'Pert Pro, fonctionnant avec des radiations Cu (Kα =1,54), à 40 kV de tension et avec un courant de filament de 30 mA. L'enregistrement du diagramme de diffraction s'est fait dans la gamme de 2θ entre 5° et 79° avec un pas de 0.0170 (Lakhloufi et al., 2018).

III.3. Analyse structurale par spectroscopie infrarouge à transformée de fourier IRTF

La structure cristalline qui permet d'étudier les types particuliers de liaisons et de groupes chimiques existant dans les matériaux adsorbants et les agents utilisés dans le processus de la coagulation-floculation a été effectuée par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, de la société BRUKER modèle Vertex 70, couplé à un calculateur digital permettant le tracé des spectres entre [4000 et 400 cm^{-1}] (Pauliuc et al., 2021).

III.4. Caractérisation morphologique du sable par microscope électronique à balayage (MEB-EDX)

L'analyse morphologique a été réalisée par microscope électronique à balayage Quanta 200 FEI, équipé d'un spectromètre à dispersion d'énergie des RX (EDX), au sein de la cité d'innovation de Fès. Cette technique nous a permis à la fois de fournir des images à haute résolution de la surface des agents coagulants et floculants ainsi que des matériaux adsorbants (sable, cendres de mâchefers et cendres volantes) avant et après saturation et de déterminer leur composition élémentaire.

III.5. Détermination de la teneur en matière minérale

La composition chimique des 3 adsorbants utilisés a été déterminée par leur solubilisation à une température de 75°C dans l'étuve et à l'aide d'un mélange entre l'acide chlorhydrique et l'acide nitrique. La teneur en matière minérale pour les biomatériaux utilisés dans le processus de la

coagulation floculation a été effectuée par la méthode de la digestion acide, qui a pour principe la mise en solution de l'échantillon dans un mélange d'acide perchlorique et nitrique ; l'ensemble est destiné par la suite à vaporisation à une température de 90°C dans un bain de sable. Après une totale élimination de la matière carbonée, un volume déterminé d'eau distillée est rajouté aux échantillons pour établir l'analyse par l'ICP-AES à la cité d'innovation de Fès (Safari et al. 2017; I. J. S. da Silva et al. 2020; N. Lv et al. 2020).

III.6. Point de charge nulle

Cette méthode de caractérisation consiste à déterminer la valeur de pH pour laquelle la charge nette de la surface des adsorbants est nulle. À cet effet, une série de 50 mL de la solution NaCl a été premièrement préparée, le pH de chacun a été ajusté à des valeurs comprises entre 2 et 12 par l'ajout des solutions de NaOH ou HCl (0.1M). Ensuite, des masses de 0,1 g de des adsorbants utilisés ont été introduites dans les solutions préparées. Le mélange est mis sous agitation magnétique pendant 24 h à température ambiante, et ultérieurement, les suspensions ont été filtrées à travers un papier filtre pour mesurer leur pH. Ainsi, on trace la courbe pHi - pHf = f(pHi) pour déterminer le point isoélectrique qui présente l'intersection entre cette courbe et la droite du $pH_f = pH_i$ (Miyah et al., 2018).

Chapitre 3 : Optimisation des techniques de traitements de l'effluent composite de la tannerie

Chapitre 3 : Optimisation des techniques de traitements de l'effluents composite de la tannerie

Introduction

Parmi les différents types de traitement des eaux résiduaires, l'adsorption et la coagulation-floculation sont le choix idéal pour les processus industriels (Khobragade and Pal, 2016). Ces techniques sont favorisées grâce à leur simplicité de conception, leur coût opérationnel faible et leur habilité pour l'élimination des composés toxiques (Azoulay et al., 2020; Díaz-Blancas et al., 2020; Hernández-Abreu et al., 2020; Reske et al., 2020) Ce chapitre consiste à donner des généralités sur les biomasses utilisées dans les deux types de traitement à savoir, l'adsorption continue à lit fixe et la coagulation-floculation. Il s'agit également de présenter les essais expérimentaux pour l'optimisation et la modélisation des conditions opératoires de traitement.

I. Généralité sur les adsorbants utilisés

I.1. Cendres volantes (CV)

Le terme `'cendres volantes" a été inventé par l'industrie de l'énergie électrique vers 1930, lorsque les quantités récupérées de ces résidus de charbon deviennent de plus en plus importantes. Les cendres volantes sont des particules fines, de forme sphérique et vitreuse, libérées avec la fumée issue de l'incinération du charbon pulvérisé dans les centrales électriques. Sur la base de la distribution granulométrique, elles sont classées en limon sableux à sable silteux ; et en fonction de leur composition, on distingue deux grandes familles (Bhatt et al., 2019; Elmrabet et al., 2019):



Figure 14. Aspect visuel des cendres volantes.

Les cendres volantes siliceuses qui se constituent d'une poudre douce au toucher comme de la farine, ont une couleur qui varie entre le gris foncé et le noir, selon les teneurs en imbrûlés et en oxyde de fer. Leur composition se caractérise par la présence de certains éléments provenant de la partie minérale comme le silicium, l'aluminium, l'oxyde de fer Fe_2O_3 et d'autres oxydes (Bhatt et al. 2019; Ohenoja et al. 2020).

Les cendres calciques se présentent sous forme d'une poudre fine de couleur grise et contiennent essentiellement de forte teneur en chaux (CaO), de la silice réactive et de l'alumine.

La production annuelle des cendres volantes au Maroc est estimée à plus de 467.000 tonnes. Malgré leur production en quantité énorme, ces dernières sont rarement réutilisables. Par conséquent, elles sont soit évacuées par voie sèche soit par voie hydraulique à la mer. Le **Tableau 7** représente la production annuelle des cendres volantes au Maroc.

Dans le cadre de cette étude, les cendres volantes ont étés récoltées au niveau de la société JLEC « Jorf Lasfar Energy Company» de Jorf Lasfar, située à 17 km d'El Jadida, pour leur utilisation comme adsorbant dans le traitement des eaux usées de tannage (Boukhair et al., 2016). La **Figure 14** représente l'aspect visuel des CV utilisées dans notre étude.

Tableau 7. Production annuelle des cendres volantes au Maroc.

Centrale thermique	Année de mise en service	Production annuelle en cendres volantes
Jerrada	1970	147 000 tonnes
Mohammedia	1981	80 000 tonnes
JORF Lasfar	1994	240 000 tonnes

I.2. Cendres de mâchefers (CM)

Les cendres de mâchefers constituent des résidus solides issus de l'incinération, des matières organiques combustibles comme la cellulose, les plastiques, etc. Les sous-produits provenant de la dégradation des molécules organiques sont accumulés et collectés directement sous les chaudières. Généralement, les cendres de mâchefers se présentent sous la forme d'un grave grisâtre constitué à la fois de particules fines et de morceaux de taille variable. Leur composition varie selon l'origine du charbon. À la lumière de notre recherche, les cendres de mâchefers sont obtenues par la combustion d'une biomasse végétale à base du bois, constituée majoritairement de macromolécules organiques et d'une petite fraction massique d'éléments minéraux, absorbés durant la croissance du végétal. Après combustion, la fraction organique est quasiment absente alors que les minéraux sont présents sous leur forme oxydée (Demir et al. 2008; Bakkali et al. 2013; Boukhair et al. 2016) (**Figure 15**).



Figure 15. Aspect visuel des cendres de mâchefers.

I.3. Sables marins (SM)

Le sable est un dépôt naturel abondant qui se présente dans le sol sous la forme de grains ou de poudre. Ce matériau, provenant de la désagrégation des matériaux d'origine minérale ou organique, est constitué de particules fines principalement déposées et accumulées grâce à la force hydraulique des mers sur les roches, les coraux et les coquilles. En outre, les sables sont immergés depuis environ plusieurs milliers d'années pendant les périodes glaciaires du Quaternaire (MECHERI, 2020).

Selon la composition élémentaire et les propriétés physiques et chimiques, on peut distinguer deux types de sable marin : s**able marin siliceux** et **sable marin calcaire**.

Dans notre présente étude, le sable marin a été appliqué comme matériau adsorbant dans l'élimination des polluants de l'effluent de tannage grâce à sa disponibilité et à son faible coût (**Figure 16**).



Figure 16. Aspect visuel des sables marins.

II. Traitement physique par adsorption

L'adsorption discontinue permet l'évaluation de la capacité d'élimination de l'adsorbat, mais dans la présente étude, l'optimisation du traitement de l'effluent composite de la tannerie a été réalisée grâce à un système d'adsorption continu à lit fixe. En effet, ce dernier permet le traitement d'effluent de nature complexe et en énorme quantité. Il est généralement le plus adopté à l'échelle industrielle (Alardhi et al., 2020; El Mouhri et al., 2020; Uçurum et al., 2018).

II.1. Expériences d'adsorption en colonne à lit fixe

Le traitement des effluents de tannerie a été effectué dans le cadre d'un système expérimental constitué d'une colonne en verre, avec un diamètre interne de 3 cm et une hauteur de 50 cm. La colonne a été garnie séparément de trois types de matériaux sélectionnés : les sables marins (SM), les cendres de mâchefers (CM) et les cendres volantes (CV) afin de former des lits adsorbants fixes. Chaque lit a été mouillé avec de l'eau ultrapure pour libérer l'air emprisonné entre les particules. L'effluent a été percolé dans un sens de flux descendant et en continu à travers le lit adsorbant, à

l'aide d'une pompe péristaltique. Finalement, l'effluent traité a été recueilli à des intervalles de temps prédéfinis (**Figure 17**).

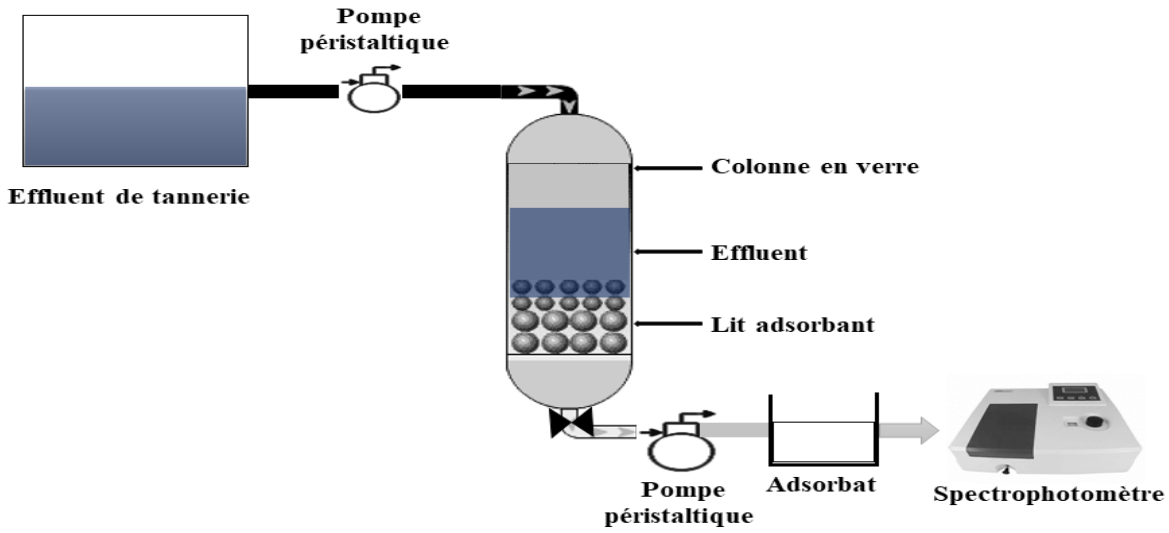


Figure 17. Dispositive expérimental du système à adsorbeur unique.

Dans la perspective de notre recherche, la capacité d'adsorption a été consolidée par une optimisation et les paramètres optimaux ont été sélectionnés en utilisant un spectrophotomètre (UV-Visible BioSpec-mini) à une longueur d'onde maximale (λmax) de 400 nm (**Tableau 8**).

Tableau 8. Paramètres choisis pour l'optimisation de l'adsorption.

Adsorbant	Fractions granulaires (µm)	Débit de soutirage (mL.min^{-1})	Hauteur (cm)
Sables marins	63 125 200 315 400	15 65 115 170	3 5 7
Cendres de mâchefers	80 100 200 400 800	15 25 75 151	3 5 7 9 11
Cendres volantes	63 80 100 200	15 25 75 151	3 5 7 9 11

II.1.1. Choix de la granulométrie des adsorbants

Pour évaluer l'effet de la granulométrie, plusieurs expériences ont été réalisées en fonction de la fraction et du diamètre de l'adsorbant.

Ces fractions granulaires ont été placées dans des colonnes séparées pour former des lits compactés de 5 cm de hauteur. Le débit de soutirage a été fixé à une valeur de 15 $ml.min^{-1}$.

II.1.2. Choix du débit de soutirage de la pompe

Après optimisation du paramètre de la granulométrie de chaque matériau adsorbant, Il est nécessaire d'étudier l'effet du débit de soutirage de leffluent. Pour cela, on a opté pour un lit compacté de 3 cm de hauteur et on a ajusté les débits de soutirage à des valeurs comprises entre 15 et 170 $ml.min^{-1}$.

II.1.3. Choix de la hauteur du lit adsorbant

Après l'optimisation des deux paramètres qui sont la granulométrie et le débit, on a étudié l'effet de la hauteur du lit adsorbant sur le taux de la décoloration en vue de déterminer celui qui assure une meilleure adsorption continue. A cet effet, les lits ont été variés entre 3 et 11 cm.

II.2. Système à adsorbeurs multiples

Un traitement par adsorption continue en boucle a été effectué afin d'améliorer la qualité de l'effluent final. C'est pourquoi, des colonnes en verres ont été remplies, chacune par un lit adsorbant de granulométrie descendante successivement. Le choix de la hauteur a été fixé en se basant sur les résultats de l'optimisation. Par la suite l'effluent a été percolé en boucle après son passage sur la série de colonnes.

Ensuite, l'étude consiste à suivre l'évolution de l'ensemble des paramètres physico-chimiques, de mesurer le débit et le volume récupéré à la sortie de chaque colonne. Les paramètres mesurés sont la conductivité électrique, le pH, la DCO, l'absorbance, le débit et le volume traité. Le dispositif expérimental du système à adsorbeurs multiple est illustré sur la **Figure 18**.

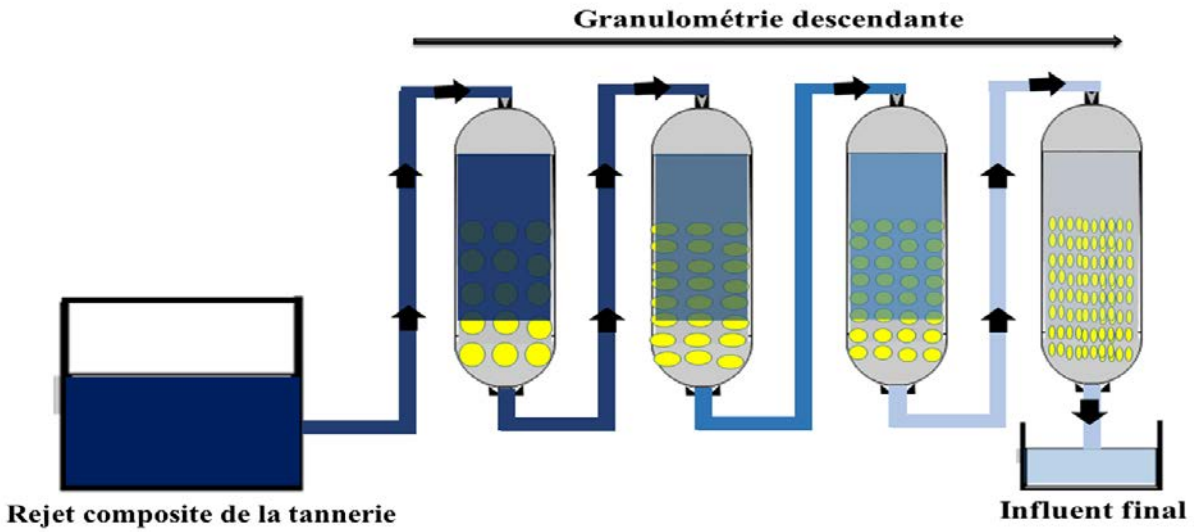


Figure 18. Dispositive expérimentale du système à adsorbeurs multiple.

III. Traitement physico-chimique par coagulation-floculation

En général, les coagulants et floculants synthétiques génèrent le plus souvent une pollution solide, secondaire, appelée boue, connue pour sa faible ou nulle biodégradabilité et ses effets toxiques (Irfan et al., 2017; MECHERI, 2020). Afin de remédier à cette problématiques, les chercheurs au cours de ces dernières années, ont commencé à explorer d'autres coagulants et floculants naturels en utilisant certaines parties de plantes et/ou d'extraits dérivés de graines de feuilles, de tiges, de coquilles de fruits et de déchets de noyaux (Choudhary et al., 2019).

III.1. Généralité sur les agents coagulants et floculants

III.1.1. Parkinsonia aculeata

L'arbre *Parkinsonia aculeata L.* (الرطمة) épine de Jérusalem ou haricot à cheval, est une plante épineuse et arbustive, qui peut atteindre 10 m de hauteur. Il appartient à la famille des *Fabaceae* et se caractérise par des fleurs jaunes parfumées (**Figure 19**). Cette plante pousse sur des sols différents et elle est résistante à la chaleur, mais reste sensible aux températures inférieures à 8°C (Divya et al., 2011). Cet arbre, natif des régions désertiques, est répandue dans le monde entier, on la trouve plus particulièrement dans les régions tropicales, les canyons du Mexique et au sud-ouest des USA. Il convient de noter que des études sur la composition phytochimique ont montré que les feuilles de *P. aculeata L.* contiennent un grand nombre de molécules, à savoir la leucine-II, la vicénine-II, la diosmétine 6 C-β-glucoside, l'apigénine, la lutéoline, le kaempférol et le chrysoeriol, les Cglycosylflavones comme l'orientine, l'isoorientine, la vitexine, l'iso-vitexine, des C-glycosides, l'épi-orientine, le C-glycoside de la lutéoline, la Parkinsonine-A (Briano, Cordo, and Jack Deloach 2002; Sook Yan Choy et al. 2014; Divya, Mruthunjaya, and Manjula 2011; S. Sharma, Sharma, and Vig 2018; Abdelaziz et al. 2020; Megersa et al. 2019).

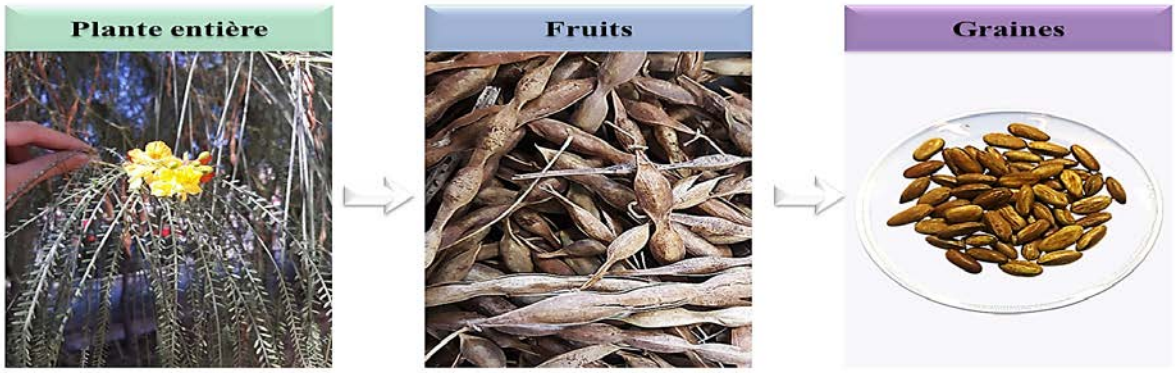


Figure 19. Différentes parties de *Parkinsonia aculeata*.

III.1.2. Trigonella foenum-graecum

L'identification botanique du Fenugrec ou bien *Trigonella foenum-graecum (الحلبة)*, montre qu'il appartient à la famille des *Fabaceae*. Cette plante légumineuse similaire au trèfle en apparence est essentiellement cultivée en Asie Mineure, en Afrique du Nord et au Moyen-Orient. Les graines de fenugrec contiennent une substance soluble dans l'eau qui est bénéfique pour les propriétés de coagulation dans le traitement des eaux usées car il contient aussi un polysaccharide amorphe constitué de D-galactose et de D-mannose. Ces derniers agissent comme un agent floculant pour éliminer les solides dissous et la matière en suspension. En outre grâce à son pouvoir épuratoire, cette plante est avantageuse à cause de sa disponibilité locale, de son faible coût, de sa non-toxicité et de sa biodégradabilité (El-Batal et al., 2020; Gaber and Shahen, 2020; Sui Kim et al., 2020). La représente **Figure 20** les différentes parties de *Trigonella foenum-graecum*



Figure 20. Différentes parties de *Trigonella foenum-graecum*.

III.1.3. Hibiscus esculentus

Le gombo, connu sous le nom *d'Abelmoschus esculentus (الباميا)*, est une plante à fleurs de la famille des *Malvacae*, qui a une croissance très rapide, qui tolère la chaleur et la sécheresse et peut être cultivé dans tous les types de sols. La composition chimique de ce biopolymère naturel se caractérise par la présence des polysaccharides comme le galactose, le rhamnose et l'acide galacturonique et

sont connus pour leur potentiel mucoadhésif. Ces derniers Lorsqu'ils sont extraits avec l'eau, ils peuvent produire une solution très visqueuse avec un aspect gluant, d'où l'intérêt de leur utilisation dans le processus de coagulation- floculation. Mais selon les études effectuées, l'application du mucilage du gombo a été préféré surtout dans l'étape de floculation parce qu'elle ne présente pas un grand pouvoir dans l'activité coagulante (de Alvarenga Pinto Cotrim et al., 2016). Les différentes parties de *Hibiscus esculentus* sont illustrées sur **Figure 21.**



Figure 21. Différentes parties de *Hisbicus esculentus.*

III.2. Expériences de la coagulation floculation

Le traitement physico-chimique par coagulation-floculation a été effectué au laboratoire d'Ingénierie des Matériaux organométalliques, Moléculaires et Environnement de la Faculté des Sciences Dhar el Mahraz de Fès, à l'aide d'un appareil conventionnel jar test à 6 stations de type VELP SCIENTIFICA (JLT6). Ce dernier est doté de 6 béchers d'une capacité volumique de 1,0 L chacun (**Figure 22**). Avant d'initier le processus de coagulation-floculation, les béchers sont préparés et remplis de 200 mL de l'effluent composite de la tannerie. Par la suite, le pH a été mesuré et ajusté en utilisant des solutions de HCl (1M) ou de NaOH (1M). Afin d'assurer une homogénéisation adéquate, l'eau à traiter a été agitée à 150 $tr.min^{-1}$ pendant 1 minute avant l'addition de l'agent coagulant. Une fois les conditions optimales établies pour chacun des coagulants et du floculant étudiés, les béchers sont déplacés sur une surface plane et laissés décanter pendant 12 heures afin de permettre le dépôt des flocs au fond. Après décantation, la caractérisation physico-chimique du surnageant a été réalisée.



Figure 22. Appareil conventionnel jar test à 6 stations.

III.3. Optimisation des paramètres de la coagulation floculation

Au cours du processus, l'optimum des différents paramètres qui influencent le traitement a été détecté grâce à une étude préliminaire pour les produits utilisés, et ce, en variant le facteur cible et en gardant les autres conditions fixes. Les variables établies sont le pH optimal, la dose du coagulant et du floculant ainsi que la vitesse et le temps d'agitation dans les deux étapes du processus, à savoir la phase de mélange rapide et la phase de mélange lent (**Tableau 9**).

III.3.1. Optimisation du pH

En général, le pH optimal dans le processus de coagulation s'avère être spécifique au type de coagulant utilisé dans le traitement et au type d'eau usée. Dans cette étude, une large gamme de pH variant entre 2 et 10 a été examinée **(**Tableau 9**)**

III.3.2. Optimisation du dosage du coagulant

Le dosage des agents coagulants ainsi que le volume du floculant qui contribuent de manière significative à la performance du processus de coagulation-floculation ont été étudiés de façon indépendante. Les trois coagulants utilisés dans notre recherche, qui sont le sulfate d'aluminium, le fenugrec et les graines de *Parkinsonia aculeata* ont été dosés à des concentrations qui varient entre 1,25 et 7,5 $g.L^{-1}$. Alors que la concentration du floculant qui est l'*Hibiscus esculentus* varie entre 0,2 et 1,2 $g.L^{-1}$ (**Tableau 9**).

III.3.3. Temps et vitesse d'agitation

Le temps et la vitesse d'agitation sont deux paramètres importants qui affectent l'efficacité de l'élimination et la performance du traitement. Notre présente étude a été menée en testant l'effet de la vitesse dans un intervalle qui varie entre 150 et 250 $tr.min^{-1}$ pour la coagulation et entre 15 et 35 $tr.min^{-1}$ pour la floculation. Tandis que le temps d'agitation varie entre 3 et 9 min, au cours de la première étape et entre 10 et 60 min pendant la deuxième étape (**Tableau 9**).

Tableau 9. Paramètres choisis pour l'optimisation de la coagulation-floculation.

Type de Coagulants / Paramètres	Alun, *Parkinsonia aculeata* et Funegrec
Intervalle de pH étudié	2-4-6-8-10
Concentration du coagulant ($g.L^{-1}$)	1,25-2,5-3,75-5-6,25 et 7,5
Volume correspondant du coagulant (mL)	10-20-30-40-50-60
Concentration du floculant ($g.L^{-1}$)	0,2-0,4-0,6-0,8-1 et 1,2
Volume correspondant du floculant (mL)	4-8-12-16-20 et 24
Vitesse de coagulation ($tr.min^{-1}$)	150-170-200 et 250
Temps de coagulation (min)	3-5-7 et 9
Vitesse de floculation ($tr.min^{-1}$)	15-20-25-30 et 35
Temps de floculation (min)	10-20-30-40-50 et 60

IV. Modélisation des techniques de traitement par le plan d'expérience

L'approche du plan d'expérience a remplacé le processus d'optimisation traditionnel, et ce, en raison de ses avantages, notamment la fiabilité, la validité des données et l'économie du temps et des ressources grâce à un nombre réduit d'expériences. Dans la présente étude, les plans de surface de réponse seront utilisés afin de découvrir les meilleures valeurs des facteurs opérationnels. C'est pourquoi nous avons opté pour le choix des plans de Box-Behnken, qui sont fréquemment appliqués dans le développement de méthodes analytiques permettant de décrire des réponses quantitatives. En outre, ils aident à estimer les interactions mutuelles entre les variables indépendantes. Les logiciels STATISTICA 12 et Minitab 18 ont été utilisés afin, de valider les modèles établis et de faire les analyses mathématiques, statistiques et graphiques.

Conclusion

Les processus de traitement présentent généralement des performances épuratoires intéressantes. Cependant, ces derniers nécessitent souvent une optimisation, qui consiste à la détermination des conditions favorables pour améliorer le fonctionnement de la conception de base. Dans le présent chapitre, nous nous sommes intéressés à introduire certaines approches traditionnelles et d'autres d'ordre analytiques. Afin de perfectionner les modalités choisies et destinées à minimiser la charge polluante dans l'effluent composite de la tannerie.

Partie 3 : Résultats et discussion

Chapitre 1 : Suivi temporel et caractérisation de l'effluent de la tannerie

Partie 3 : Résultats et discussion

Chapitre 1 : Suivi temporel et caractérisation de l'effluent de la tannerie

Introduction

La méthode employée dans les tanneries modernes soumet les cuirs et les peaux brutes à un traitement avec une grande variété de produits chimiques et à un passage par diverses opérations unitaires. C'est particulièrement vrai pour les tanneries qui présentent des différences significatives dans leurs processus de production et toutes ces opérations prennent énormément de temps et contribuent à une augmentation du chrome, de la DCO, des chlorures, des sulfates et autres sels minéraux, qui se retrouvent dans les effluents. La caractérisation des eaux usées est une étape importante dans la conception d'installations de traitement efficace pour les eaux usées industrielles. Dans le présent chapitre, nous avons présenté les résultats d'un suivi temporel et déterminé les paramètres physico-chimiques et microbiologiques des effluents issus de l'activité de tannage d'abord avant traitement afin de vérifier l'impact négatif de ces derniers sur la qualité des eaux du bassin de Sebou, sur la santé humaine et sur l'environnement, puis après traitement afin d'étudier l'effet des traitements utilisés sur la diminution de la charge polluante.

I. Suivi temporel des paramètres physicochimiques

I.1. Température et pH

La **Figure *23*** expose la variation de la température et du pH, mesurés deux fois par saison, à partir de la tannerie de Dokkarat (TD) durant l'année de 2018 et à partir la tannerie de Ain nokbi (TA) pour l'année de 2019. Les histogrammes du graphe A montrent que la variation spatiale de la température présente le même profil pour les deux tanneries (TD) et (TA) et cela peut être expliqué par la situation géographique des deux tanneries modernes qui sont situées dans la même ville. En revanche, le changement saisonnier provoque une nette différence de la température des deux effluents analysés. En effet, pendant la saison hivernale et au début du printemps, la température présente des valeurs minimales qui oscillent entre 18 et 20 °C, à partir du mois de mai la température a subi une augmentation pour atteindre 25 °C pour l'effluent de TA et 23 °C pour l'effluent de TD. Cette augmentation était plus importante durant la période estivale avec des valeurs moyennes de 29,5 et 28 °C pour l'effluent de TA et TD respectivement, tandis que la température des effluents mesurée pendant l'automne présente une légère diminution et les valeurs moyennes obtenues sont de l'ordre de 25 °C pour TA et de 25,5 °C pour TD. D'après les résultats obtenus, on peut dire que la température des effluents de tannage peut être affectée par divers facteurs environnementaux, tant naturels qu'opérationnels, surtout que le processus de fabrication du cuir n'exige pas un traitement thermique, mais il s'agit globalement d'opérations mécaniques et chimiques, c'est à dire la température des effluents reflète principalement les conditions ambiantes gouvernées par les variations météorologiques. Les résultats obtenus sont similaires aux données élaborées par El

Allaoui et al., 2017 qui ont signalé également que les variations de température suivent celles du climat de la région (El Allaoui et al., 2017).

Les valeurs du pH mesurées pour les deux effluents provenant des deux tanneries TD et TA sont illustré sur les histogrammes du graphes B (**Figure *23***). Les résultats indiquent que le pH mesuré n'est pas trop affecté par la variation saisonnière. Les pH moyens des effluents collectés à partir de la tannerie TD présentent des valeurs neutres dans l'intervalle de 7,2 à 7,4 pendant les quatre saisons alors que les effluents issus de la tannerie TA présente des valeurs moyennes neutres pendant l'hiver et l'été et des valeurs faiblement alcalines de 8,42 et 8,88 durant le printemps et l'automne successivement. D'une façon générale, la variation temporelle du pH des effluents récoltés est indépendante des saisons, surtout que les valeurs mesurées ne subissent pas un grand changement. Cependant, la variation des valeurs de pH entre les deux tanneries TD et TA pourrait être liée aux mécanismes déployés pour la transformation des peaux et au réactifs rajoutés au cours de chaque processus. Dans une étude précédente qui porte sur le traitement des effluents d'une tannerie localisée à Aïn nokbi dans la ville de Fès, les valeurs de la température et du pH mesurés sont de l'ordre de 21,85 °C et de 8,05 respectivement (Elallaoui et al., 2016). Selon Omor et al., 2017, les rejets des unités de déchaulage-chaulage et de rinçage sont caractérisés par une forte alcalinité et ceux des autres unités sont légèrement alcalins (Omor et al., 2017).

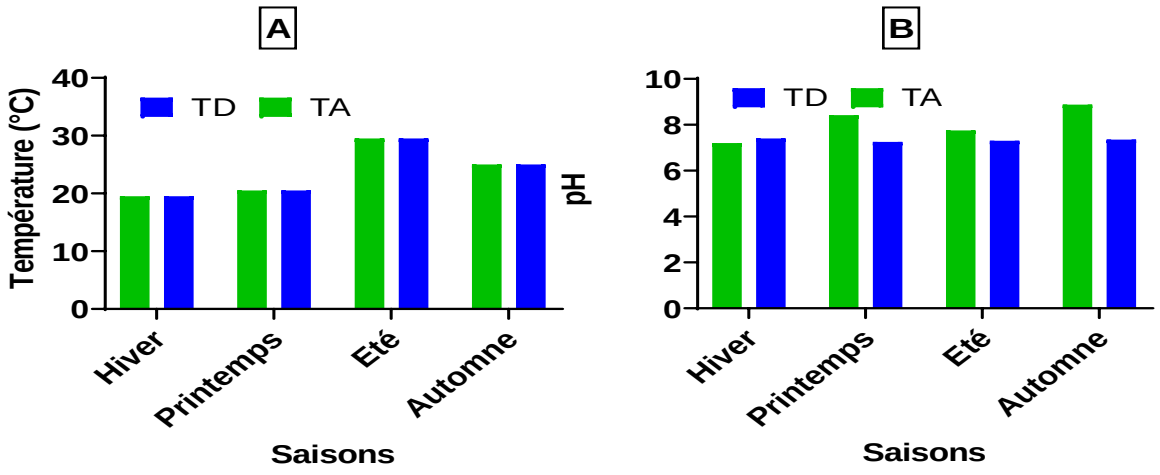


Figure 23. Variation saisonnière de la température et du pH (A et B)

I.2. Conductivité électrique et matière en suspension

La **Figure *24*** (A et B) représente la variation de la conductivité électrique et la matière en suspension pendant la période de janvier à décembre de l'année 2018 pour l'effluent de TD et de l'année 2019 pour l'effluent de TA. L'analyse des données obtenues, montre la présence de deux phases distinctes :

Une première phase qui se caractérise par la stabilité des valeurs mesurés pendant les mois de janvier, février, mars, mai et juin. Les concentrations de la matière en suspension durant cette période varient légèrement dans l'intervalle de 3300-4100 $mg.L^{-1}$ pour l'effluent de TA et dans

l'intervalle de 1500-2800 mg.L^{-1} pour l'effluent de TD, tandis que, la conductivité électrique oscille entre 13 et 15,6 mS.cm^{-1} et entre 8,5 et 11,26 mS.cm^{-1} pour les deux sites prescrits préalablement.

Une deuxième phase qui se caractérise par l'augmentation des MES et de la CE pour atteindre des niveaux plus hauts surtout pendant le mois de septembre qui présentent des valeurs maximales de la MES de 7900 et de 9900 mg.L^{-1} ainsi que des teneurs très élevées en CE avec des concentrations de 29,07 mS.cm^{-1} et de 32,27 mS.cm^{-1} pour TD et TA respectivement.

Les résultats des graphes de la **Figure *24*** ont également montré une variation saisonnière et spatiale au cours de cette étude. En effet la charge polluante la plus élevée a été décelée pendant l'été et l'automne pour les deux tanneries et cela peut être expliqué par la grande disponibilité des peaux brutes collectées après l'Aid El-Adha qui a été célébré dans le mois d'août pendant les deux années 2018 et 2019. Habituellement dans les milieux récepteurs ouverts, l'augmentation de la valeur de la MES et de la CE peut être corrélée à la variation de la température due aux changements saisonniers. Dans notre étude, les effluents sont prélevés à partir de tambours fermés, donc on peut dire que la forte charge provient principalement de l'utilisation intense des produits chimiques dans l'ensemble des processus de tannage. D'après aboulhassan et al., 2008, la charge élevée en matières organiques est due principalement aux matières biogéniques des peaux et aux produits chimiques et organiques utilisés (Aboulhassan et al., 2008). Les résultats que nous avons trouvés concernant la variation temporelle de la CE concordent parfaitement avec les données de Anass Omor et al., 2021 qui ont corrélé les valeurs élevées de ce paramètre avec une utilisation importante de sel pendant les opérations de tannage (Omor et al., 2021).

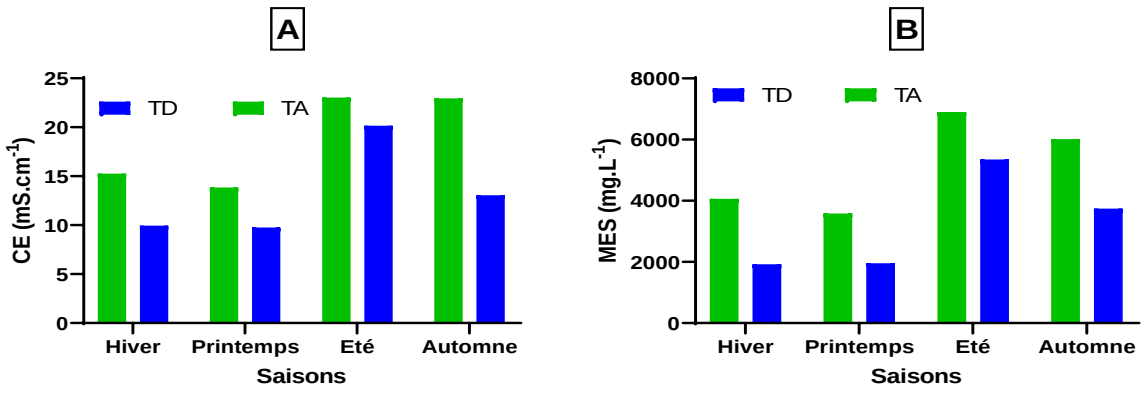


Figure 24. Variation saisonnière de la CE et de la MES (A et B)

I.3. Demande chimique en oxygène et demande biologique en oxygène

Le suivi temporel des eaux usées des deux tanneries TD et TA qui montre la variation de la teneur en demande biochimique en oxygène (DBO5) et en demande chimique en oxygène (DCO) est illustré sur la **Figure *25***. Ces deux paramètres varient tout au long de la durée étudiée, et ce, pour les deux sites d'étude. En effet les concentrations mesurées qui excèdent généralement 7304 mg d'O_2.L^{-1} pour la DCO et 639 mg d'O_2.L^{-1} pour la DBO5 ne montrent pas de grandes variations

pour les mois allant de janvier à juin, mais les valeurs dépassent largement les normes de rejets marocaines qui sont fixées à 500 mg d'O_2.L^{-1} pour la DCO et à 100 mg d'O_2.L^{-1} pour la DBO5. En revanche de fortes augmentations de la DCO et de la DBO5 ont été évidemment détectées pendant l'été et l'automne. Le mois de septembre et celui qui se caractérise par des rejets à forte charge minérale et organique pour les deux sites d'étude indiquant des valeurs maximales de la DCO de 32683 et de 33083,03 mg d'O_2.L^{-1} et des valeurs maximales de la DBO5 de 2678,9 et de 2711,7 mg d'O_2.L^{-1} pour les deux unités de tannage TD et TA respectivement. Les concentrations abusives de la DBO5 peuvent être dues à l'abondance de la matière organique issue de la dissolution de poils, de la décomposition des protéines, de la matière grasse, de la kératine et d'autres structures fibreuses des peaux traitées. La forte teneur en DCO peut être associée à la forte hétérogénéité des agents chimiques utilisés dans les processus de transformation de peaux brutes en produit final de cuir.

Des chercheurs qui ont travaillé sur des rejets complexes comme les effluents de textiles ont indiqué aussi que la composition de ces derniers varie avec le temps et d'une usine à l'autre, ainsi que sur une base temporelle dans les usines individuelles en fonction des matériaux utilisés dans le traitement humide (Saranya and Shanthakumar, 2019). Dans une étude analytique et statistique de l'impact des activités artisanales dans la période de Eid all Adha sur les effluents de la ville de Fès, d'autres chercheurs ont indiqué que la forte teneur en matières non biodégradables et oxydables après la fête de l'Aïd Adha dépend pratiquement de l'accroissement de certaines activités artisanales dont la tannerie (El Allaoui et al., 2017)

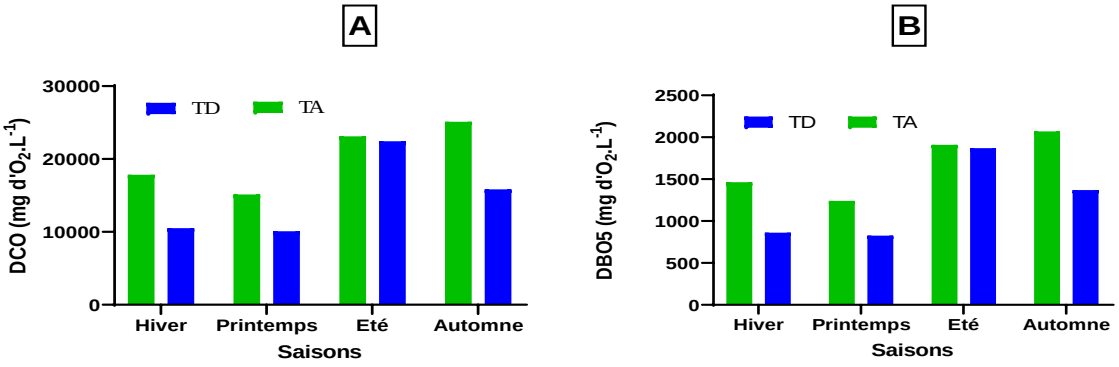


Figure 25. Variation saisonnière de la DCO et de la DBO5 (A et B)

En guise de conclusion, l'ensemble des résultats montrent les concentrations élevées de la MES, de la CE, de la DCO et de la DBO5 surtout pendant la période estivale. Ceci est expliqué par les températures élevées qui entrainent la putréfaction rapide des peaux animales ce qui implique une utilisation extrême des produits chimiques pour améliorer la qualité du cuir synthétisé. Dans notre étude en plus de l'effet de la température s'ajoute l'effet de la grande collecte des peaux brutes après l'Aid El-Adha et l'intensification des activités des tanneries après cette période.

En outre le suivi temporel a montré que les rejets issus de la tannerie TA présentent généralement une forte teneur en CE, en MES, en DCO et en DBO5 par rapport à la tannerie TD, étant donné que cette dernière présente une superficie plus importante que TA, mais lors de la réalisation de prélèvement à partir de TD, nous avons remarqué que cette unité industrielle a arrêté son activité plusieurs fois dans l'année 2018 alors que la tannerie TA qui est une nouvelle unité industrielle a connu une activité importante durant toute l'année de 2019.

II. Caractérisation des rejets prélevés des deux tanneries TA et TD

En se basant sur les résultats du suivi temporel, nous avons choisi de réaliser les prélèvements pendant la période de l'année qui présente les effluents le plus chargés et celle qui génère les rejets les moins pollués. Et ce, Afin de faire une caractérisation physico-chimique globale. Les résultats des analyses ont été présenté en tant que, valeurs minimales et valeurs maximales. Par la suite, nous avons estimé le taux de pollution, par la comparaison des valeurs moyennes avec les normes de rejets marocaines mentionnées dans la colonne la plus à droite du **Tableau 10** et stipulées par le bulletin officiel 2018.

II.1. Caractérisation physicochimique

Le **Tableau 10** présente les résultats de la caractérisation physico-chimique des rejets composites prélevés des deux tanneries TA et TD. L'analyse de l'ensemble des valeurs, montre que les deux tanneries génèrent des effluents d'une nature unique et complexe et présentent des différences significatives probablement dues à une variation dans les processus de production. À cet égard, nous avons trouvé que la majorité des paramètres mesurés présentent des valeurs élevées.

Tableau 10 . Caractérisation physico-chimique des rejets des deux tanneries TD et TA

Tanneries / Paramètres	TA			TD			Normes des rejets marocaines
	Valeurs Min	Valeurs Max	Valeurs Moyenne	Valeurs Min	Valeurs Max	Valeurs Moyenne	
Température (°C)	18	30	24	18	28	23	30
pH	6,8	8,9	7,85	6,3	8,31	7,3	5,5-9,5
CE ($mS.cm^{-1}$)	13	32,27	22,635	9,1	29,07	19,08	2,7
MES ($mg.L^{-1}$)	3360	9900	6630	1510	7900	4705	100
DBO5 (mg $d'O_2.L^{-1}$)	752,5	2711,7	1732,1	639,6	2678,9	1659,25	100
DCO (mg $d'O_2.L^{-1}$)	7212	33083,03	20147,51	5876	32683	19279,5	500
NO_2^- ($mg.L^{-1}$)	4	11,1	7,55	3,6	9,5	6,55	_
NO_3^- ($mg.L^{-1}$)	28,4	93,9	61,15	15,1	67,7	41,4	_
NH_4^+ ($mg.L^{-1}$)	65,5	197,87	131,685	40,29	114,2	77,24	_
SO_4^{2-} ($mg.L^{-1}$)	3920	4520	4220	2822,9	3487	3154,95	600
PO_4^{3-} ($mg.L^{-1}$)	2,1	4,32	3,21	1,67	2,75	2,21	15

La température moyenne présente des valeurs admissibles entre 18 et 23 °C pour les rejets de TA et TD respectivement. Cette dernière ne dépasse pas les 30 °C fixées par le bulletin officiel 2018, mais il s'agit d'un facteur qui régit les processus chimiques et biologiques vitaux tels que la dégradation biologique de la matière organique et le taux d'oxygénation ou de désoxygénation (Piccolroaz et al., 2016). L'étude réalisée sur la variation saisonnière de la qualité de l'eau de la rivière ganga et la pollution due aux drains montre que les températures plus basses assurent une meilleure dissolution de l'oxygène dans l'eau (Vidyarthi et al., 2020) (**Tableau 10**).

Les valeurs minimales et maximales du pH mesuré à partir des effluents de TA et TD respectent l'intervalle recommandé dans le bulletin officiel 2018 et les valeurs moyennes sont de 7,85 et 7,3 respectivement. En effet le mélange de deux rejets à aspect fortement acide comme l'effluent d'épilage-pelanage et l'effluent de rinçage et deux autres de nature alcaline comme les rejets issus des activités de tannage et de déchaulage-confitage permet la neutralisation du pH de l'effluent composite final. Saranya et al., 2019 ont indiqué qu'à l'exception du pH, les autres paramètres rendent les effluents des tanneries plus toxiques (Saranya and Shanthakumar, 2019). Korpe et al., 2019 qui ont trouvé que l'effluent prélevé à partir d'une tannerie moderne présente un pH de 7,5 ont indiqué également qu'un pH supérieur à 7 est susceptible de neutraliser la charge des particules à l'origine de la turbidité de cet effluent et peut également entraîner une hydrolyse pour former des précipités insolubles, qui piègent les particules (Mohammed, 2015)(Korpe et al., 2019). Dans une étude récente effectuée par Da Silva et al., 2020, le pH des rejets de la tannerie présentait une valeur acide de 3,55, ce qui était inférieur à la plage neutre souhaitée de 6,0-9,0 (G. S. da Silva et al., 2020) (**Tableau 10**).

Les conductivités électriques moyennes qui expriment les concentrations ioniques correspondantes pour les deux échantillons en question à savoir ; les rejets de TA et TD atteignent successivement des valeurs de 22,6 et 19, 08 $mS.cm^{-1}$. Ces derniers indiquent que les effluents finaux issus des deux tanneries TA et TD présentent une forte teneur en minéraux et ne répondent pas aux normes nationales de qualité des effluents qui exigent que la conductivité électrique ne doit pas dépasser 2,7 $mS.cm^{-1}$. Les valeurs importantes en CE sont dues à l'utilisation de quantités importantes de sels lors du processus de fabrication du cuir. En outre, les impuretés associées aux sels tels que le cuivre et le fer aggravent la situation ce qui est peut-être plus alarmant quant à leur impact sur l'environnement qui est généralement toxique surtout au niveau des microorganismes (Bharagava et al., 2018). Une étude réalisée au Maroc et qui s'intéresse spécifiquement à la caractérisation des rejets de tannerie dans la ville de Fès, présente des résultats similaires à ceux que nous avons obtenus. En effet les chercheurs qui ont établi cette étude ont trouvé que la conductivité électrique dépasse largement la norme législative avec une concentration moyenne de 20 $mS.cm^{-1}$ et ils ont également corrélé cette forte teneur en CE à la concentration élevée de sels utilisés par les tanneries (Elkarrach et al., 2018) (**Tableau 10**).

La concentration moyenne de MES mesuré pour les deux rejets provenant de TA et TD accède aussi la valeur limite des rejets industriels fixée à 100 $mg.L^{-1}$ et présente des valeurs trop élevées de l'ordre de 6630 et 4705 $mg.L^{-1}$ pour TA et TD respectivement. Ces fortes teneurs en matières insolubles sont souvent associées aux déchets organiques ou minéraux visibles à l'œil nu et générées durant le traitement des peaux brutes dans les tanneries. On peut dire alors que la concentration importante en MES est à l'origine de l'aspect trouble des effluents prélevés. Plusieurs études de la littérature ont montré que les eaux usées issues du processus de tannage se caractérisent par une forte concentration en MES issues d'une multitude de composés non biodégradables (Kandasamy et al., 2017; Maharaja et al., 2017; Vo et al., 2021). Ces études ont indiqué également que la MES fait partie des principaux polluants du secteur industriel et inhibe la croissance des bactéries (Vo et al., 2021) (Luján-Facundo et al., 2018) (**Tableau 10**).

Les valeurs de la concentration moyenne en termes de DBO5 et DCO sont respectivement de 1732,1 et de 20147,51 mg d'$O_2.L^{-1}$ pour TA et de 1659,25 et de 19279,5 mg d'$O_2.L^{-1}$ pour TD. Ces valeurs sont loin d'être acceptables dans les normes de rejets limités à 100 et 500 mg d'$O_2.L^{-1}$. Généralement, durant les procédés de fabrication du cuir, l'utilisation excessive de produits chimiques comme les sulfures, la chaux, les sels, les agents colorants et l'élimination des sous-produits de la peau en grandes quantités exigent une forte consommation d'oxygène, qui est quantifiée par les niveaux de DBO5 et de DCO. Le rapport DCO/DBO5 est de l'ordre de 11,63 pour TA et de 11,61 pour TD, ces valeurs sont supérieures à 5 ce qui prouve que les rejets liquides issus de tannage sont de nature toxique et ne peuvent subir aucun traitement biologique. Selon Aguilar-Ascon et al., 2020 des teneurs élevées en DCO et en DBO5 provoquent la perte d'une quantité

considérable d'oxygène dissous dans les cours d'eau et ceci peut entraîner une activité anaérobie susceptible de libérer des gaz nocifs (Aguilar-Ascon et al., 2020). Cependant, plusieurs recherches menées dans différent pays comme l'Inde, le Nigeria, la Turquie, le Liban et le Maroc ont confirmé que les tanneries constituent un secteur très polluant en raison du volume, de la faible biodégradabilité, de la complexité des eaux usées générées au cours du traitement du cuir (Ayoub et al., 2011; Deghles and Kurt, 2016; Fouda et al., 2021; Oladipo et al., 2017; Yadav et al., 2021).

Les résultats des analyses des différentes formes azotées NH_4^+, NO_3^- et NO_2^- montrent des valeurs moyennes qui sont de l'ordre de 131,685 ; 61,15 et de 7,55 $mg.L^{-1}$ pour les rejets de TA et de 77,245 ; 41,4 et de 6,55 $mg.L^{-1}$ pour l'effluent composite de TD. Ces données indiquent la présence de ces éléments en excès, ce qui peut générer un effet plus ou moins toxique dans les milieux récepteurs et provoquer l'eutrophisation de l'eau. En effet, les fortes concentrations en éléments azotés dans les rejets des tanneries sont dues principalement aux grandes quantités de collagène cutané qui se transforment en azote organique lors du tannage et à l'ajout de sels d'ammonium au cours du processus de fabrication du cuir. Sawalha et al. 2019 ont indiqué qu'aucune teneur en ammoniac n'a été détectée avant l'étape de déchaulage. Par ailleurs, la concentration en ammoniac augmentait lors du passage du processus de tannage à l'étape de retannage (Sawalha et al., 2019). En outre ces chercheurs ont montré aussi que l'utilisation de l'ammonium est lié à l'émission de nitrates dans l'atmosphère et les eaux usées (Sawalha et al., 2019). Dans une étude qui porte sur l'utilisation écologique des déchets de tannerie de cuir avec un modèle d'économie circulaire Hu et al., 2011 ont signalé que les azotes-aminés produits par le chaulage, le déchaulage et le retannage peuvent conduire au développement d'un système anaérobie toxique qui tue les bactéries de la station d'épuration (Hu et al., 2011) (**Tableau 10**).

Les eaux usées rejetées par les tanneries TA et TD contiennent des niveaux élevés de sulfates (SO_4^{2-}) dont les valeurs oscillent entre 3920 et 4520 $mg.L^{-1}$ pour les rejets de TA et dans l'intervalle de 2822,9 et 3487 $mg.L^{-1}$ pour les rejets de TD. Les concentrations moyennes sont sept fois supérieures par rapport à la valeur limite des rejets industriels, fixée à 600 $mg.L^{-1}$. La teneur importante en sulfates provient de l'utilisation de sulfate de chrome comme agent tannant et de sulfate d'aluminium lors de l'étape de déchaulage. Al-Jabari et al., 2021 qui ont indiqué que le sulfate de sodium est utilisé en grande quantité pour la dissolution de la structure des protéines des poils durant le processus d'épilation et que l'étape de déchaulage nécessite l'ajout de sulfate d'ammonium ont trouvé également que la présence des sulfates dans les rejets des tanneries provoque la diminution des valeurs de pH (Al-Jabari et al., 2021). Selon Hu et al., 2011, les eaux usées produites par la transformation de 1.10^3 kg de peaux brutes en cuir comprennent environ 80 kg de sulfates (Hu et al., 2011) (**Tableau 10**).

La caractérisation des orthophosphates dans les deux rejets de TA et TD montre que ces derniers présentent une concentration moyenne notable de 3,21 et de 2,21 $mg.L^{-1}$ successivement. Certes la caractérisation physicochimique permet la détection de PO_4^{3-} dans les effluents analysés, mais les valeurs obtenues respectent les normes de rejets marocaines fixées à 15 $mg.L^{-1}$. Normalement, il n'y a pas de phosphore dans les peaux brutes. Cependant, certains chercheurs ont corrélés la présence des orthophosphates dans les effluents à l'utilisation de produits chimiques dans le processus de tannage (Aregu et al., 2018; Saranya and Shanthakumar, 2020) (**Tableau 10**).

II.2. Caractérisation microbiologique

Les résultats de la caractérisation microbiologique des quatre rejets issus de TD et ceux provenant de TA. Ainsi que la recherche des germes dans les effluents composites des deux tanneries sont indiqués sur le **Tableau 11**. Ces données montrent que le taux de contamination varie considérablement selon le site de prélèvement. En effet les caractéristiques bactériologiques dans les quatre rejets (TE1, TE2, TE3 et TE4) prélevées à partir de TA montrent une absence totale des principaux microorganismes pathogènes et indicateurs de pollution fécale des eaux, telles que les coliformes fécaux, les entérocoques intestinaux, les *Staphylococcus aureus* les pseudomonas, vibrion et les salmonelles. Les ASR sont absents dans les trois rejets TE1, TE3, et TE4. Alors qu'ils sont présents dans le rejet TE2, mais, d'une façon peu remarquable, avec une concentration de 6 UFC /20 mL. Ces germes connus par leur capacité de se sporuler et de se maintenir longtemps dans l'eau sont donc des témoins d'une pollution ancienne. La charge de la flore mésophile aérobie totale (FMAT) qui est nettement absente dans les effluents TE3 et TE4 présente une concentration de 0,2. 10^3 et de 6,3. 10^2 UFC /100 mL pour les deux rejets TE1 et TE2 successivement. Ces concentrations ne sont pas trop élevées, mais ils sont l'indice d'une pollution globale.

La caractérisation microbiologique des effluents issus de la tannerie TD montre que le nombre de la FMAT des ASR qui ont été détectés dans les trois rejets TE1, TE2 et TE3 est beaucoup plus important par rapport à TA et les concentrations sont de $0,4.10^2$, 8.10^2 et 1,25. 10^2 UFC /100 ml pour la FMAT et de $6,10^2$, $1,10^2$ et de $2,10^2$ UFC /100 ml pour les ASR respectivement. Les résultats sont restés presque inchangés pour les entérocoques intestinaux, *Pseudomonas*, *Vibrion* et la *Salmonelle* avec une absence totale dans les quatre rejets. Mais les *Coliformes fécaux* ont été détectés dans les deux rejets TE2 et TE3 avec des concentrations de 8,7. 10^2 et de 1,15. 10^2 UFC /100 respectivement. De même la recherche des S*taphylococcus aureus* dans le rejet TE1 a abouti au dénombrement de 1,6. 10^2 UFC /100.

La caractérisation des effluents composites TEM issue de TD et TA montrent une absence totale des germes d'origine fécale tels que les *Coliformes fécaux* dont *E-coli* fait partie et les Entérocoques intestinaux. Il y'a aussi une absence des *staphylococcus aureus*. Cette absence est probablement due

à la concentration élevée des métaux lourds et à la forte charge qui agissent sur ces micro-organismes et défavorisent leur croissance.

.

Tableau 11: Caractérisation microbiologique des rejets des deux tanneries TD et TA

Rejets des tanneries / Germes Recherchées	TA					TD				
	TE1	**TE2**	**TE3**	**TE4**	**TEM**	**TE1**	**TE2**	**TE3**	**TE4**	**TEM**
FMAT	$0{,}2.\ 10^3$	$6{,}3.\ 10^2$	0	0	$0{,}1.\ 10^4$	$0{,}4.\ 10^2$	$8.\ 10^2$	$1{,}25.\ 10^2$	0	$0{,}1.\ 10^2$
Coliformes fécaux	0	0	0	0	0	0	$8{,}7.\ 10^2$	$1{,}15.\ 10^2$	0	0
Entérocoques intestinaux	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Staphylococcus aureus	0	0	0	0	0	$1{,}6.\ 10^2$	0	0	0	0
Anaérobies sulfito-réducteurs (ASR)	0	6	0	0	3	$6.\ 10^2$	$1.\ 10^2$	$2\ .10^2$	0	$0{,}1.10^2$
Pseudomonas	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Vibrion	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Salmonelle	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Conclusion

Les résultats de la variation temporelle montrent que l'effluent de la tannerie présente une forte charge polluante, surtout pendant la période estivale caractérisée par les températures élevées entrainant la putréfaction rapide des peaux animales. Les données trouvées dévoilent également l'effet de la grande collecte des peaux brutes après l'Aid El-Adha et l'intensification des activités des tanneries après cette période sur l'augmentation du taux de pollution généré par le rejet utilisé. Les résultats de la caractérisation physico-chimique des rejets composites prélevés des deux tanneries TA et TD montrent que ces dernières génèrent des effluents d'une nature unique et complexe. En outre, nous avons trouvé que la majorité des paramètres mesurés, à savoir ; la CE, la DBO5, la DCO, la MES, les formes azotées, les sulfates et les orthophosphates, présentent des valeurs élevées qui dépassent largement les normes de rejets marocaines. La caractérisation microbiologique des effluents composites TEM issue de TD et TA montrent une absence totale des germes d'origine fécale. Cependant, ces derniers ont été présents dans les rejets provenant des différentes étapes de tannage, et ce, pour les deux sites d'études. Les différences significatives entre le taux de pollution issu de TA et de TD sont vraisemblablement dues à une variation dans les processus de production.

Afin de relever le grand défi imposé par la forte charge minérale et organique des rejets de la tannerie. Il est important d'apporter constamment des modifications innovantes aux procédés de traitement et d'obtenir une technologie simple, adéquate, moins couteuse et plus propre, pour préserver l'environnement.

Chapitre 2 : Adsorption continue sur lits fixes

Chapitre 2 : Adsorption continue sur lit fixe

Introduction

Le présent chapitre donne les résultats de la caractérisation physicochimique réalisée afin d'avoir une idée générale sur la composition et la morphologie des matériaux adsorbant, avant et après adsorption. Il consiste notamment à déterminer les conditions opératoires optimaux pour les trois matrices dont les SM, les CM et les CV. Ainsi, il s'agit de comparer la performance des systèmes à adsorbeur unique (SAU) et celle des systèmes à adsorbeurs multiples (SAM), et ce en tenant compte les valeurs obtenues après une caractérisation physico-chimique.

I. Caractérisation physico-chimique des matériaux adsorbants

I.1. Sables marins

I.1.1. Courbe granulométrique du sable

Les pourcentages descriptifs des analyses granulométriques sont illustrés sur la **Figure 26**. Celle-ci montre l'attribution de sept fractions pour la distribution granulométrique des sables. En outre, la taille qui prédomine est de 200 µm avec un pourcentage de 61.5 %. Cette taille est inférieure à 500 µm, ce qui lui attribue la classe des sables fins. Ces résultats concordent avec l'étude relative à l'analyse granulométrique et essais de la densité sèche maximale et minimale du sable de Ottawa. En effet, Kutter et al., 2020 ont trouvé que la distribution spécifique de plusieurs types de sable varie dans un intervalle de 0,02 à 0,7 mm (Kutter and Manzari, 2020).

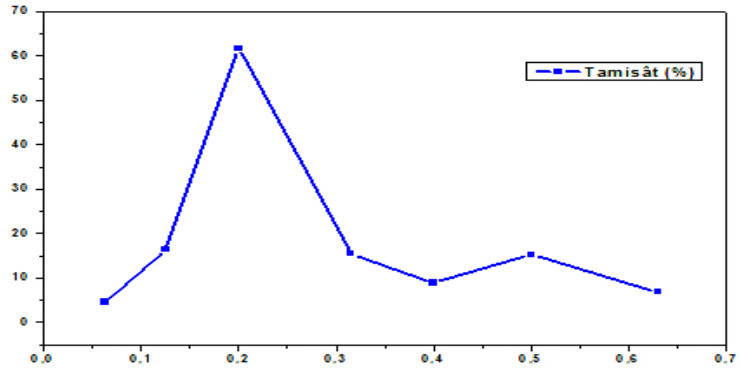


Figure 26: Courbe granulométrique du sable marin.

I.1.2. Point de charge nulle des sables marins (PCN)

La courbe du point de charge nulle de surface pour les sables marins est représentée sur la **Figure 27**. L'intersection bien déterminée qui présente une valeur de 10,08 correspond au point isoélectrique et indique que ce biosorbant tend à fixer des substances chargées négativement pour un pH inférieur à 10,08. Par ailleurs, au-delà de cette valeur, la surface des sables marins montre un caractère basique et présente une forte affinité avec les canions. certains chercheurs ont trouvé que le PCN des nanoparticules de sable de l'île de Hengam présente une valeur différente de notre recherche qui est de 5 (Azad Roosta et al., 2020). d'autres chercheurs ont confirmé qu'un pH inférieur au point

de charge zéro, la surface est chargée positivement, ce qui contribue de manière significative à l'adsorption des anions en raison des forces d'attraction électrostatiques (Hamad et al., 2020).

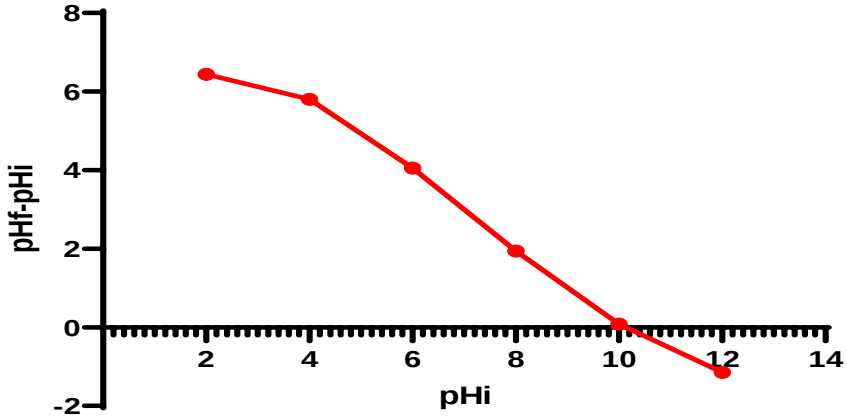


Figure 27. Point isoélectrique des sables marins.

I.1.3. Diffraction des rayons X des sables marins avant et après adsorption

La composition cristalline des particules de sable avant et après adsorption est représentée sur la **Figure 28**. Les diffractogrammes des rayons X du sable avant et après adsorption présentent presque la même allure et révèlent l'existence de plusieurs pics caractéristiques du Quartz et de la Calcite (Bahoria et al., 2018; Touati *et al.*, 2018; Yin *et al.*, 2018). Pour le sable non saturé, ces deux éléments présentent une codominance indiquée par les pics majeurs correspondant respectivement à la position 2θ de 27,7 et de 29,7 (Benafqir et al., 2019; Jiang et al., 2018; Mechri et al., 2017; Varlikli et al., 2009; Zalaghi et al., 2014). Par ailleurs, pour le sable saturé, on remarque une prédominance du quartz par rapport à la calcite avec l'apparition de deux pics non identifiés, situés à la position 2θ égale à 43,4 et à 51,08 °, et qui peuvent être attribués aux composants de l'effluent de la tannerie. Le résultat de l'identification de la phase cristalline dans les sables marins utilisés dans notre étude correspond partiellement à celui trouvé par Mani et al.,2021. Dans cette étude, la caractérisation DRX a montré une codominance de la calcite et du quartz. En revanche l'étude de Mani et al.,2021 indique que le silicate et le quartz sont les principaux métaux constituants des dunes de sable et du sable naturel de Oued El-Ratm en Algérie avec la présence de quelques éléments comme le gypse de façon moins importante (Mani et al., 2021). L'étude qui porte sur "la fabrication de nouveaux adsorbants à base de sable incorporés avec du biochar ou des agents de liaison par la précipitation de la calcite pour le piégeage du sulfathiazole", a indiqué que le contact direct entre un adsorbant et les différents agents provoque l'incorporation de nouveaux pics, le déplacement et les changements dans l'intensité des pics des diagrammes DRX (Almajed et al., 2021).

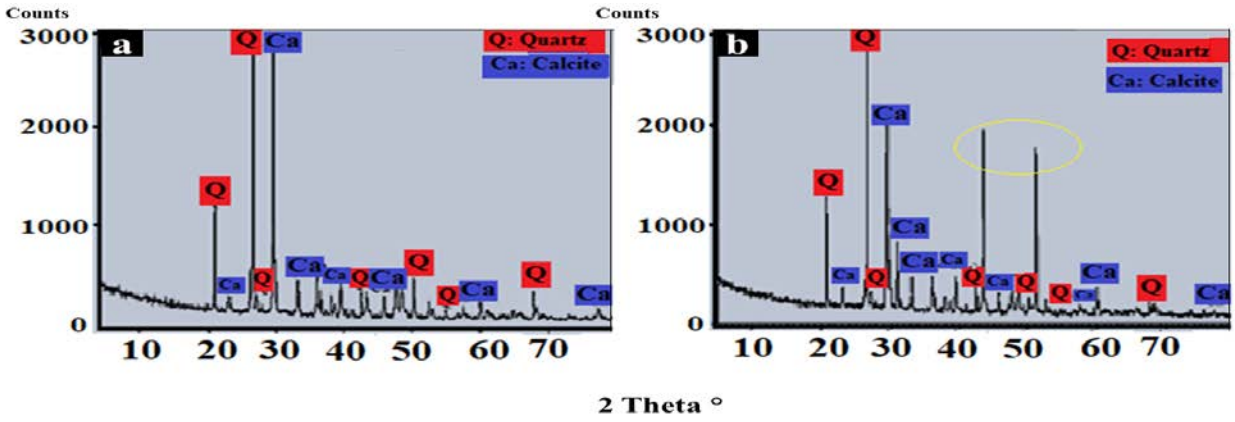


Figure 28: Analyse diffractométrique du sable marin naturel "SMN" (a) et du sable marin saturé "SMS" (b) par DRX.

I.1.4. Analyse par Spectroscopie infrarouge du sable marins avant et après adsorption

La **Figure 29** et le **Tableau 12** présentent les principaux groupements fonctionnels des éléments spécifiques du SMN et les modifications ayant lieu après le processus d'adsorption. L'examen des spectres IR montre que aucun changement n'a eu lieu sur la structure de base des particules de sable SMS, ceci nous permet de souligner que l'adsorption se fait par des interactions d'ordre physiques (Yin et al., 2018a). Les intensités maximales ont connu une légère diminution ; ceci peut être dû à la non abondance de certaines bandes et à l'établissement des liaisons avec les polluants de l'effluent. Un décalage non significatif a été observé également dans la position des bandes d'adsorption, ce qui justifie probablement la faisabilité de l'adsorption (Sharma et al., 2019). Ces résultats confirment aussi la présence des liaisons caractéristiques de la calcite et du quartz qui sont déjà révélés par l'analyse DRX. A ce propos, il est utile de préciser que les résultats de la caractérisation du SM sont similaires à ceux trouvés par Yin et al., 2018 et Fu et al.,2021. En outre, ces chercheurs ont trouvé que l'adsorption du CGG et du WLG sur le sable de quartz était une adsorption physique. Ils ont mis en évidence cette hypothèse par la stabilité des groupes fonctionnels pendant le processus d'adsorption {Formatting Citation} (Fu et al., 2021). A l'encontre de notre étude, d'autres chercheurs prétendu qu'une réduction des débris qui adhéraient à la surface du sable de quartz par lavage pouvait réduire le nombre de pics et déplacer leur position (Li et al., 2021).

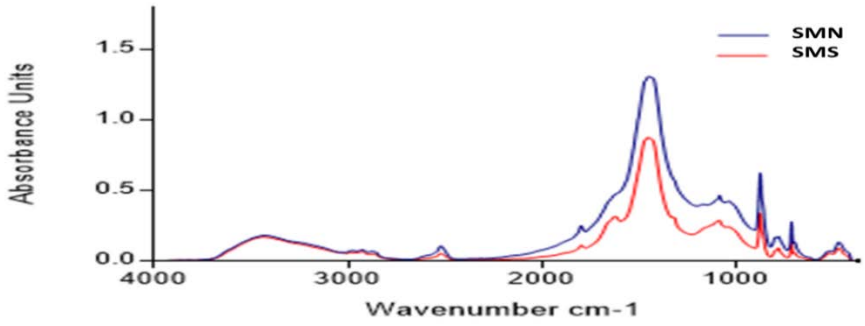


Figure 29: Spectre infrarouge du SMN et du SMS.

Tableau 12. Bandes infrarouges du sable marin naturel (SMN) et saturé (SMS) et leurs attributions.

Position (cm^{-1}) SMN	SMS	Attributions	Références
3419	3427	Vibration de l'élongation du groupement OH	(Sharma et al., 2019)(Liu et al., 2018)(Jia et al., 2015)
2922	2924,36	Vibration d'étirement asymétriques C-H	(Yin et al., 2018a)(Liu et al., 2018) (Tiwari et al., 2019)
2519	2518	Vibration d'élongation asymétriques C-H	(Tiwari et al., 2019)
1797	1776	Vibration d'étirement du groupe O-H	(Ghita El Mouhri et al., 2019)
_	1620	Vibration de déformation du groupement OH de l'eau adsorbée	(Sharma et al., 2019)
1450	1452	Vibration de la déformation asymétrique de C-O de CO_3^{2-} dans la calcite	(Ghita El Mouhri et al., 2019; Yuan et al., 2008)
1080	1083	Vibration de la déformation symétrique de la liaison C-O de CO_3^{2-} dans la calcite	(Khatibikamal et al., 2019; Sharma et al., 2019)(Liu et al., 2018)
874	874	Vibration d'élongation de CO3 de la calcite	(Yuan et al., 2008)
779	780	Vibration de la liaison O-Si-O	(Yin et al., 2018a)
712	712	Vibration de la déformation de la liaison O-C-O de CO_3^{2-} dans la calcite	(Yin et al., 2018a)
469	469	Vibration de valence de la liaison O-Si-O	(Yin et al., 2018a)

I.1.5. Microscopie électronique à balayage couplé à l'EDX des sables marins avant et après adsorption

Les résultats MEB couplé à l'EDX du sable avant et après saturation ainsi que les pourcentages massiques de chaque élément sont représentés sur la **Figure 30**. La microstructure interne des SMN montre une apparence rugueuse, irrégulière, et proportionnellement poreuse et fissurée avec la présence de quelques agrégations lumineuses et relativement ordonnées qui indiquent selon toute vraisemblance l'existence des cristaux de quartz détecté préalablement par l'analyse DRX (Prakongkep et al., 2010)(Sharma et al., 2019). Cette composition minéralogique permet l'échange des substances avec les cellules adjacentes et rendent ainsi possible le mécanisme d'adsorption (**Figure 30**-a). L'analyse microstructurelle révèle plus particulièrement des changements importants dans la morphologie de surface du sable après adsorption de l'effluent. On remarque également la formation d'une matrice dense et compacte associée à une diminution du degré de porosité et de luminosité. Cela peut être expliqué par l'adsorption des molécules du soluté traité sur les fissures et les pores du sable (**Figure 30**-b) (Sharma et al., 2019). L'analyse élémentaire par EDX prouve aussi la validité des analyses spectrales en ce qui concerne la composition chimique du sable utilisé et montre qu'il est constitué principalement du C, O, Ca et Si. Les résultats indiquent, par ailleurs, l'apparition de certains éléments intervenant dans la composition chimique de l'effluent de la tannerie tels que l'azote, le soufre, le chlore et le chrome (**Figure 30**-c). Le pourcentage massique de certains éléments comme l'O, Mg, Si, Fe et Na a connu une légère diminution après adsorption ; ce qui nous amène à supposer que ces derniers ont été impliqués dans le processus d'adsorption des composants de l'effluent (**Figure 30**-f).

Les SM Marocains, utilisés dans notre présente recherche, montre une certaine ressemblance avec les sables du désert Algérien et les sables marins Indonésiens. En effet, cette ressemblance apparaît à la fois dans la microstructure interne et dans la composition chimique (Mecheri et al., 2015) (Rianna et al., 2018).

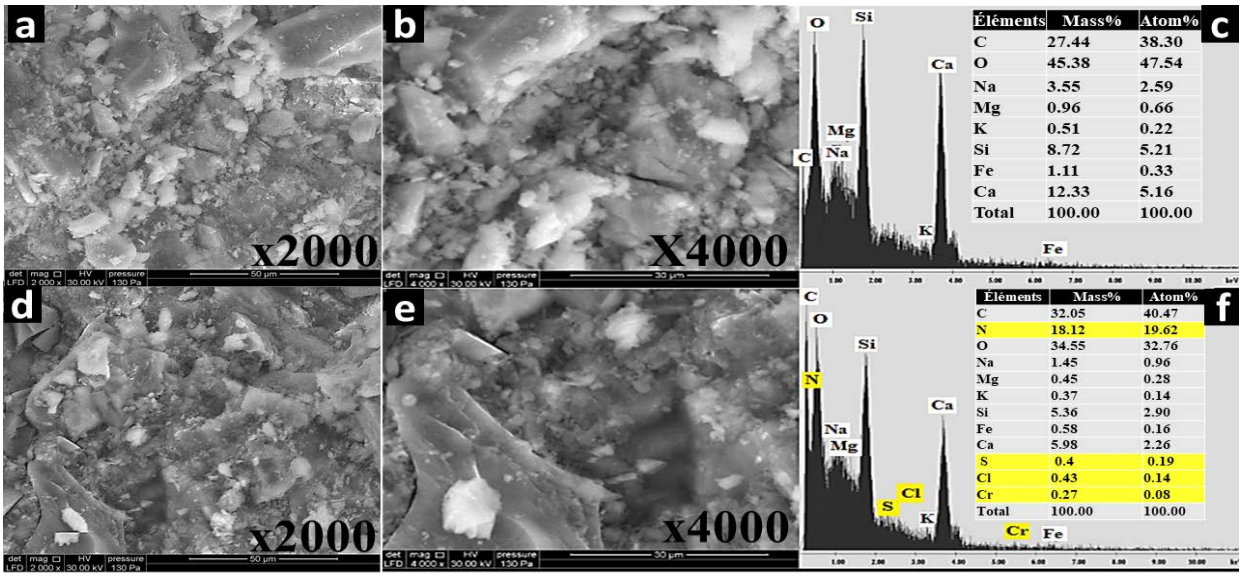


Figure 30: Examen morphologique du SMN (a, b et c) et du SMS (d, e et f) par MEB-EDX.

I.1.6. Teneur en éléments traces métalliques (ETM) dans les sables marins avant et après adsorption

L'étude des interactions entre le SM et l'effluent de la tannerie a été testée en déterminant la teneur en ETM dans le biosorbant utilisé avant et après saturation ; les résultats sont présentés dans le **Tableau 13**. Ils indiquent que les ETM coexistent généralement dans les SMN et les SMS. En revanche, il y a une différence significative dans leurs concentrations. Généralement, on remarque que SMN présente une forte teneur en Ca, Na et Mg ; la concentration de Si, Al et K varie entre 1,4 et 4,84 $mg.L^{-1}$, la teneur en B, Ba, Cr, Cu, Fe, Mo, Ni, P, Pb, Sb, Se et Zn est inférieure à 0,4 $mg.L^{-1}$, tandis que la concentration de Cd n'excède pas 0,01. Après adsorption, on a révélé que la concentration des ETM dans SMS a augmenté considérablement pour atteindre des valeurs beaucoup plus élevées surtout pour le Na, Mg, Fe, K et Al qui sont passés respectivement de 45,751 ; 33,445 ; 0,6926 ; 4,8404 et 1,4199 mg. L^{-1} à 154,03 ; 38,185 ; 2,1839 ; 5,5568 et 2,2500 $mg.L^{-1}$. Ces résultats prouvent la faisabilité de l'adsorption et montrent que les ETM de l'effluent ont été retenues par les SM durant le traitement. La forte teneur en Ca dans le sable a été également rapportée par Zhang et al., 2019.Selon ces deux chercheurs, le calcium et le magnésium sont des cations échangeables permettant leur échange avec les ETM, ce qui pourrait avoir un effet positif sur l'adsorption (X. Zhang et al., 2019).

Tableau 13. Composition des SMN et des SMS en éléments traces métalliques

[ETM]	SMN	SMS
Al (mg.L^{-1})	1,4199	2,2500
B (mg.L^{-1})	0,2100	0,1679
Ba (mg.L^{-1})	0,0606	0,0707
Ca (mg.L^{-1})	> 1000	> 1000
Cr (mg.L^{-1})	0,1247	0,1443
Cu (mg.L^{-1})	0,0534	0,0132
Fe (mg.L^{-1})	0,6926	2,1839
K (mg.L^{-1})	4,8404	5,5568
Mg (mg.L^{-1})	33,445	38,185
Mo (mg.L^{-1})	0,0685	0,0686
Na (mg.L^{-1})	45,751	154,03
Ni (mg.L^{-1})	0,1279	0,1032
P (mg.L^{-1})	0,1624	0,1884
Pb (mg.L^{-1})	0,0424	0,0368
Sb (mg.L^{-1})	0,0298	0,0343
Se (mg.L^{-1})	0,0634	0,0711
Si (mg.L^{-1})	1,4723	1,6521
Zn (mg.L^{-1})	0,3036	0,6151

I.2. Cendres de mâchefers

I.2.1. Courbe granulométrique des cendres de mâchefers

Les pourcentages des refus retenus sur chaque tamis sont représentés sur la **Figure 31**. La distribution dimensionnelle des grains constituant les CM montre que ces derniers présentent un aspect cohérent et que tous les refus désignent un pourcentage qui dépasse généralement les 10% avec une dominance de la fraction qui varie entre 80 et 125 µm. La distribution granulaire de mâchefers utilisés dans notre travail de recherche diffère de la distribution granulaire des mâchefers utilisés par d'autres chercheurs qui ont trouvé que la taille maximale des particules des CM des centrales électriques présente un diamètre de 200 µm et que 90 % des particules possèdent un diamètre inférieur à 63 µm (Galvín et al., 2021).

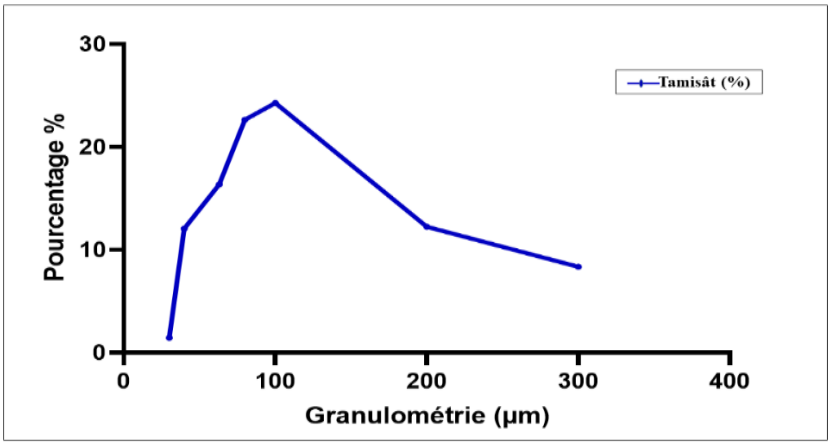


Figure 31. Courbe granulométrique des cendres de mâchefers.

I.2.2. Point de charge nulle des cendres de mâchefers (PCN)

La **Figure 32** présente l'intersection de la courbe du ΔpH en fonction de pHi. Le PCN des CM montre que ce matériau agit comme un neutralisant en raison de sa nature alcaline. Ainsi, en cours de l'adsorption, les CM favorisent la fixation des anions pour un pH inférieur à 8 et participent à l'élimination des cations pour une valeur de pH qui dépasse le PCN. De ce fait, on peut déduire que le pH de l'effluent de la tannerie est un facteur limite, qui peut influencer la nature des polluants adsorbés. Chotpantarat et al., (2018) ont montré l'adsorption du Cd sur les sites de sorption spécifiques et la formation des complexes de sphère interne lorsque le pH > PCN (Chotpantarat and Kiatvarangkul, 2018) . Le PCN des CM utilisés dans l'étude de Alzeyadi et al., 2020 est de 9. Cette valeur est très proche de celle qu'on a trouvé. En outre, ces chercheurs ont estimé également que les CM présentent un comportement amphotère, c'est-à-dire qu'ils développent une charge positive lorsque les valeurs de pH sont inférieures à 9, agissent comme des échangeurs d'anions et développent une charge négative lorsque le pH est supérieur à 9 et agissent comme des échangeurs de cations (Alzeyadi and Al-ansari, 2020).

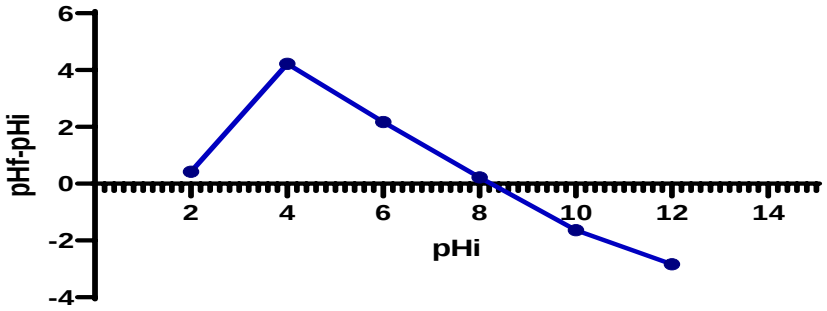


Figure 32. Point isoélectrique des cendres de mâchefers.

I.2.3. Diffraction des rayons X des cendres de mâchefers avant (CMN) et après adsorption (CMS)

Les diffractogrammes DRX des CM bruts et saturés sont présentés dans la **figure 33**. Les résultats de la DRX montrent que ces deux échantillons se constituent d'une phase minérale semblable à celle identifiée dans les SM et que ces derniers sont essentiellement enrichis en calcite ($CaCO_3$). Ce dernier indique sa fraction majeure par le pic intense situé à la position 2θ ; 29,46° pour les CMN et à la position 2θ ; 29,47° concernant les CMS , la caractérisation montre également l'identification de faibles intensités des pics correspondants au quartz (SiO_2) et à la mullite ($3Al_2O_3,2SiO_2$) (Argiz et al., 2017) (Agrela et al., 2018) (Hong et al., 2021). Au-delà de la composition minéralogique, on remarque que le diffractogramme des CMS présente des différences mineures qui se reflètent dans l'augmentation de l'intensité des pics appartenant à la matrice saturée, dans l'apparition d'un pic léger à la position 2θ ; 26,69° et dans le décalage discret de la position de quelques diffractions. En se basant sur l'analyse des données suivantes, on peut déduire que le processus d'adsorption influence la phase cristalline qualitativement et quantitativement.

L'étude réalisée par Zhu et al., 2019 a rapporté précédemment la présence de la calcite et du quartz dans la composition cristalline des CM résultant de l'incinération de déchets solides urbains (Zhu et al., 2019). En revanche, le diffractogramme de la même étude a montré une nette différence entre cet échantillon et le nôtre par l'identification de la magnétite et l'hdroxypatite. Les résultats de la minéralogie des cendres de mâchefers à base de la bagasse de canne à sucre trouvés par Filho et al., 2021 sont en harmonie avec les résultats de notre investigation. Au cours de l'étude précitée, ces chercheurs ont montré que leur matériau solide se constitue principalement du quartz et de la calcite. Ils ont également expliqué l'identification du quartz par la présence du sable du sol adhérant à la bagasse de canne à sucre (Filho et al., 2021).

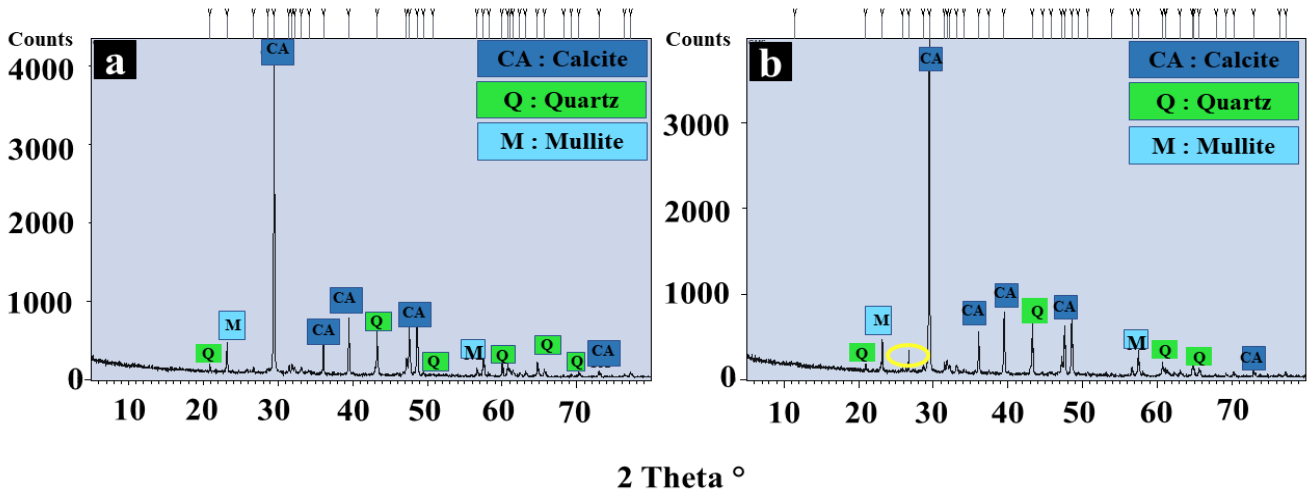


Figure 33. Analyse diffractométrique du mâchefer naturel (a) et du mâchefer saturé (b) par DRX.

I.2.4. Analyse par Spectroscopie infrarouge des cendres de mâchefers avant et après adsorption

L'identification des bandes d'absorption sur le spectre IR permettant de confirmer la présence de la phase minéralogique est illustrée dans la **Figure 34** et le **Tableau 14**. Le spectre d'absorption infrarouge des CMN montre l'apparition d'une large bande à 3443 cm^{-1} ainsi que des bandes à 2512, 1797 et cm^{-1} qui correspondent à l'étirement de la liaison O-H et celle de 1631 cm^{-1} est reliable à la déformation de la liaison O-H de la molécule d'eau adsorbée (Fauzi et al., 2016)(Jiménez et al., 2017). Nous observons aussi une intensité prononcée des bandes caractéristiques des liaisons C-O des carbonates, vers 1425, 873 et 712 cm^{-1} (Magdziarz et al., 2016)(Shi et al., 2016). Et enfin, des vibrations Si-O attribuées à la présence du quartz et des silicates, apparaissent à 604, 574 et 457 cm^{-1} (Magdziarz et al., 2016)(Shi et al., 2016). Après adsorption, on constate la diminution de l'intensité de la bande principale et les bandes associées de basse fréquence avec un décalage non significatif dans la position de la grande majorité de ces derniers, ceci, est peut-être généré par la diminution de la polarité des liaisons chimique et par la distribution des charges en relation avec le contact établi entre la phase minérale des CM et les composés nocifs de l'effluent de la tannerie.

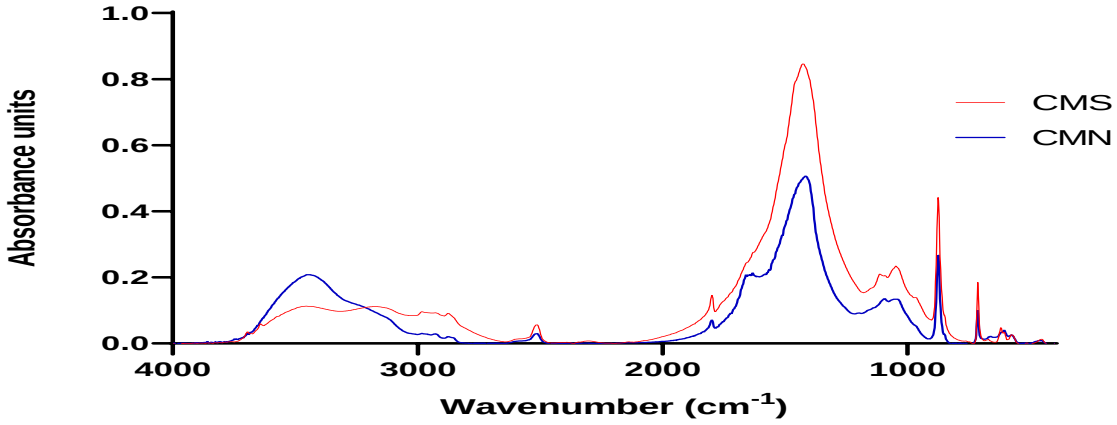


Figure 34. Spectre infrarouge du CMN et du CMS.

Tableau 14. Bandes infrarouges du CMN et du CMS et leurs attributions.

Position (cm-1) CMN	Position (cm-1) CMS	Attributions	Références
3750-3660	3750-3660	Vibration de la liaison Al_2-OH de l'hydroxyde d'aluminium	
3453	3442	Vibration de l'élongation du groupement OH	(Fauzi et al., 2016)(Jiménez et al., 2017)
3171	-	Vibration d'étirement asymétriques O-H	(Fauzi et al., 2016)(Jiménez et al., 2017)
2512	2513	Vibration d'étirement asymétriques O-H	(Fauzi et al., 2016)(Jiménez et al., 2017)
1797	1797	Déformation de la liaison OH	(Fauzi et al., 2016)(Jiménez et al., 2017)
_	1631	Vibration de déformation du groupement OH de l'eau adsorbée	(Fauzi et al., 2016)(Jiménez et al., 2017)
1425	1415	Vibration de déformation asymétrique (C-O) de CO_3^{2-} de la calcite	(Magdziarz et al., 2016)(Shi et al., 2016)
1205-900	1205-900	Déformation symétrique de la liaison Al-O qui recouvre avec celle de Si-O-Si de la calcite	(Khatibikamal et al., 2019; Sharma et al., 2019)(Liu et al., 2018)
873	873	Vibration de déformation symétrique (C-O) de la calcite	(Magdziarz et al., 2016)(Shi et al., 2016)
712	712	Déformation symétrique de la liaison O-C-O de CO_3^{2-} de la calcite	(Magdziarz et al., 2016)(Shi et al., 2016)
617	604	Vibration de la liaison O-Si-O	(Magdziarz et al., 2016)(Shi et al., 2016)
572	-	Vibration de la liaison O-Si-O	(Magdziarz et al., 2016)(Shi et al., 2016)
451,64	454,17	Déformation de la liaison Si-O-Si	(Magdziarz et al., 2016)(Shi et al., 2016)

I.2.5. Microscopie électronique à balayage couplé à l'EDX des cendres de mâchefers avant et après adsorption

La photographie MEB de la surface granulaire des CM avant et après adsorption est représentée sur la **Figure 35**. La visualisation de la microstructure interne des CM avant saturation (**Figure 35** (a et b)) montre une matrice de forme assez rugueuse, angulaire et irrégulière avec la présence importante

de pores et de fissures bien distribués sur la surface de l'échantillon. La photographie de surface de cet échantillon révèle également la présence de deux phases distinctes : une phase foncée et plus sombre et une autre claire et lumineuse, qui peut être caractéristique des agrégats cristallins (Lessard et al., 2017). Cette composition interne qui est proche de la morphologie de surface du sable peut contribuer au développement de l'échange des substances polluantes avec les cellules adjacentes et rend ainsi possible le mécanisme d'adsorption. Les résultats des photographies illustrées sur la **Figure 35** (d et e) ont révélé que la morphologie de surface des CM a subi une nette modification après adsorption. En outre, on remarque que l'aspect topographique est plus lisse et que la phase lumineuse est devenue moins importante par rapport à la matrice de l'échantillon brut. Ces modifications peuvent être dues à l'empilement des particules polluantes de l'effluent à l'intérieur des espaces intraparticulaires et interparticulaires. Elles produisent en même temps une saturation de pores et de fissures présents sur la surface des graines.

L'analyse de la composition élémentaire des CM à l'état brut par EDX (**Figure 35**-c) concorde avec les résultats de l'analyse DRX et FTIR du même échantillon et montre la dominance de certains éléments majoritaires comme le calcium (Ca) et le carbone (C), avec une coexistence de certains minéraux associés, à savoir le silicium (Si), l'aluminium (Al), le phosphore (P) et le magnésium (Mg). Le pic intense qui correspond à l'oxygène (O) peut indiquer que ces éléments se présentent à leur état oxydé dans les CM. Par conséquent, on peut supposer la présence des oxydes de calcium, des oxydes de silicium, des oxydes d'aluminium ou encore des oxydes de magnésium. La composition élémentaire de l'adsorbant saturé (**Figure 35**-f) montre également une variation qualitative indiquée par l'incorporation majeure du sodium (Na) et du chlore (Cl) et un changement quantitatif désigné par l'augmentation des pourcentages massiques des éléments associés et par la diminution des pourcentages massiques des éléments majoritaires. En outre, on remarque que l'intensité des pics est plus importante pour les CMS que pour les CMN. D'après les résultats trouvés, on peut estimer que ces modifications font suite aux interactions entre la matrice adsorbante et les éléments intervenant à la composition chimique de l'effluent de la tannerie.

D'après l'analyse des résultats trouvés par Zhang et al., (2021), il parait qu'ils sont proches des résultats que nous avons trouvés. En effet, ces chercheurs ont signalé que C, O, Si, Ca, et Al étaient les éléments principaux de la composition des CM du lignite et que la somme des pourcentages relatifs à ces éléments dépassait 80%. Ils ont indiqué au passage la présence du CaCO3, CaSO4, et CaSiO3 dans l'échantillon (L. Zhang et al., 2021). Dans la recherche de Sima et al., (2018) il a été démontré que la morphologie de surface a changé après l'adsorption du phosphate sur les surfaces des CM (Sima et al., 2018).

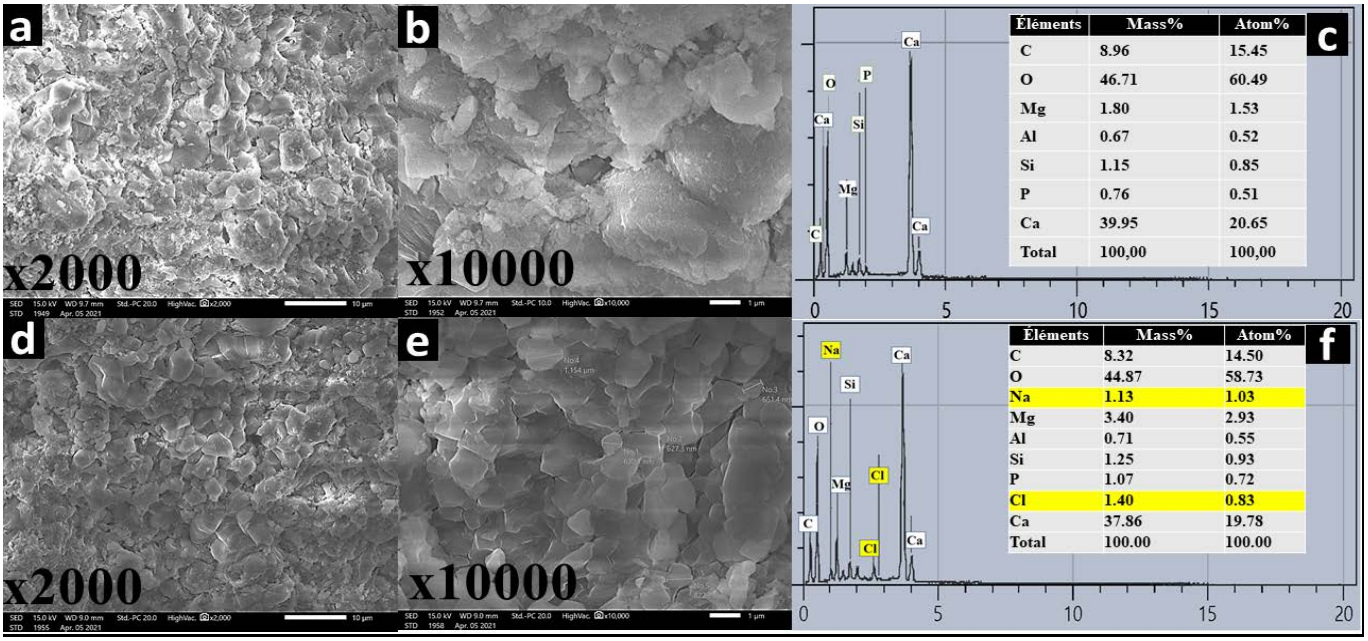


Figure 35. Examen morphologique du CMN (a, b et c) et du CMS (d, e et f) par MEB-EDX

I.2.6. Teneur en éléments traces métalliques dans les cendres de mâchefers avant et après adsorption

La concentration en ETM de CMN et CMS, mesurée par ICP-AES est répertoriée sur le **Tableau 15**. Les résultats montrent la performance des cendres de mâchefers en tant que biosorbant capable de retenir une variété de ETM comme le P, Fe, Al, Na, Si, Cr, Cu et Pb et qui présentent de faibles valeurs dans CMN par rapport à CMS. En effet, la teneur en ETM passe de 0,9898 ; 0,2808 ; 15,195 ; 48,007 ; 3,14 ; 0,0276 ; 1,0474 et 0,0215 $mg.L^{-1}$ pour le CMN à 75,992 ; 60,652 ; 56,423 ; 68,257 ; 9,94 ; 2,2814 ; 1,6181 et 0,1919 pour le CMS respectivement. Certains minéraux comme K, Mg et Ni ont subi une variation par la diminution de leurs concentrations après adsorption. Cela nous amène à supposer que ces derniers ont contribué à la rétention des ETM présents dans l'effluent de la tannerie. Les résultats obtenus sont similaire à ceux trouvés par une étude systématique des cendres de mâchefers (Rawat and Yadav, 2020). En outre, la lixiviation des ETM tels que Cd, Cr, Cu, Pb et Hg dans les cendres de mâchefers différent selon les espèces chimiques (Córdoba and Diego, 2019).

Tableau 15. Composition des CMN et des CMS en éléments traces métalliques.

[ETM]	CMN	CMS
Al (mg.L^{-1})	15,195	56,423
B (mg.L^{-1})	1,7135	1,7049
Ba (mg.L^{-1})	2,6817	2,6697
Ca (mg.L^{-1})	> 1000	> 1000
Cd (mg.L^{-1})	< 0,01	< 0,01
Cr (mg.L^{-1})	0,0276	2,2814
Cu (mg.L^{-1})	1,0474	1,6181
Fe (mg.L^{-1})	0,2808	60,652
K (mg.L^{-1})	197,07	139,56
Mg (mg.L^{-1})	171,66	167,99
Mo (mg.L^{-1})	0,0671	0,0678
Na (mg.L^{-1})	48,007	68,257
Ni (mg.L^{-1})	0,0972	0,0327
P (mg.L^{-1})	0,9898	75,992
Pb (mg.L^{-1})	0,0215	0,1919
Sb (mg.L^{-1})	0,0345	0,0674
Se (mg.L^{-1})	0,0519	0,0648
Si (mg.L^{-1})	3,1479	9,9475
Zn (mg.L^{-1})	4,7106	4,4508

I.3. Cendres volantes

I.3.1. Courbe granulométrique des cendres volantes

Les résultats de l'analyse de la taille des particules pour les CV sont illustrés sur la **Figure 36**. D'après la courbe obtenue, on remarque que la distribution granulométrique des CV présente une allure plus étroite et que les pourcentages les plus élevés sont attribués à la taille prépondérante qui varie entre 30 et 80 µm, alors que la taille granulaire dans la marge de [100-300] µm ne présente que de faibles proportions qui sont inférieures à 10%. Ces caractéristiques physiques nous permettent de classer cet adsorbant dans la catégorie des matériaux fins et stables. Ces résultats peuvent être comparables à ceux trouvés par Ściubidło et al., (2019) qui ont indiqué que la taille des particules est la caractéristique physique la plus importante qui détermine la réactivité des CV. En effet, ces chercheurs ont trouvé que les distributions différentielles de la taille des particules étaient comprises entre 0,448 et 514,0855 µm pour un type de cendres volantes et entre 0,448 et 339,653 µm pour un autre type. (Ściubidło and Majchrzak-Kucęba, 2019).

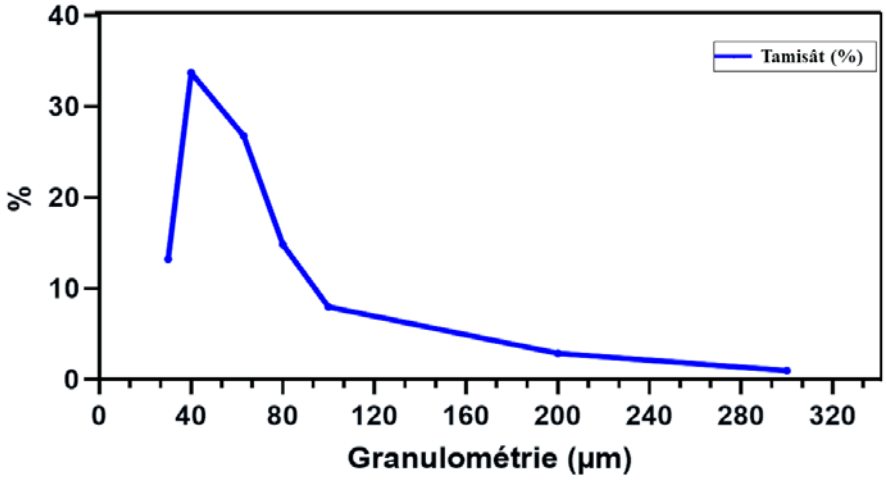


Figure 36. Courbe granulométrique des cendres volantes.

I.3.2. Point de charge nulle des cendres volantes (PCN)

Le pH pour lequel le point de charge électrique des CV est nul est présenté sur la **Figure 37**. D'après les résultats obtenus, on peut dire que l'adsorption des molécules chargées positivement comme le Cr^{3+} et le NH_4^+ sera inhibée par une force cationique élevée sur toute la surface des CV à des valeurs de pH acides et au-dessous de 7,9, et elle sera plus favorable pour les polluants anioniques comme le SO_4^{2-} et le PO_4^{3-} qui tendent à se fixer sur les groupements fonctionnels, chargés positivement. En revanche, si le pH de l'effluent de la tannerie présente une valeur au-delà du PCN, c'est l'adsorption des anions qui sera inhibée cette fois-ci. Nguyen et al., (2018) ont supposé que La teneur élevée en oxydes de Fer et de calcium peut entraîner la faible PCN et qu'une concentration importante en SiO2 peut être à l'origine d'une PCN faible dans les CV(Nguyen et al., 2018).

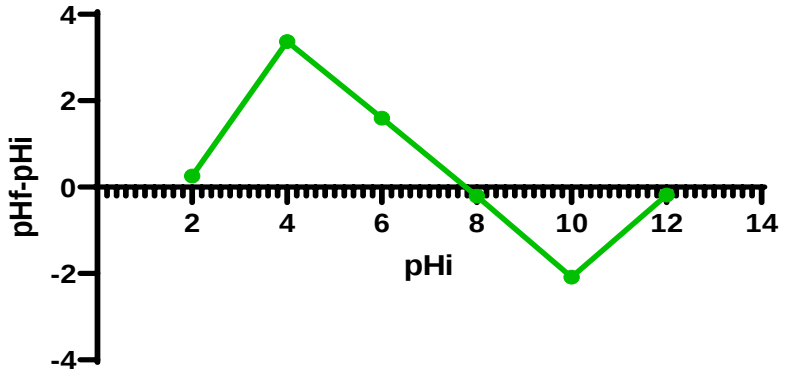


Figure 37. Point isoélectrique des cendres volantes.

I.3.3. Diffraction des rayons X des cendres volantes avant (CVN) et après adsorption (CVS)

L'identification de la composition cristalline des CV avant a après adsorption par DRX sont illustrés sur la **Figure 38**. L'analyse des diffractogrammes obtenus montre qu'ils ont presque la même allure visuelle et qu'ils présentent particulièrement deux pics caractéristiques correspondant au quartz (SiO_2)

et au mullite ($3Al_2O_3,2SiO_2$) avec une dominance du quartz, dont le pic principal se situe à 2θ = 26,641 pour la matrice brute et 2θ = 26,645 pour les CVS. Par ailleurs, on remarque que la saturation a affecté les pics de diffractions en causant une augmentation de l'intensité, un léger décalage et une apparition d'un nouveau pic situé autour de la position 2θ = 45,52. Ces modifications peuvent être attribuées à l'accumulation des différents polluants sur la phase cristalline formant des couches plus épaisses. Les résultats de la minéralogie des CV utilisés dans notre étude sont un peu similaires à ceux obtenus par Aquino et al., (2020), qui ont indiqué que la phase amorphe dans leurs échantillons de cendres contient principalement le quartz, la mullite et l'hématite, (de Aquino et al., 2020). cette minéralogie est aussi identique à celle trouvée dans l'étude de Bayoussef et al.,(2020) qui porte sur "la fabrication de céramiques de haute performance en utilisant des argiles sous-produits des mines de phosphate". Dans cette recherche, le diffractogramme des CV d'origine marocaine montre que la phase cristalline présente seulement le quartz et la mullite comme éléments majeurs (Bayoussef et al., 2020).

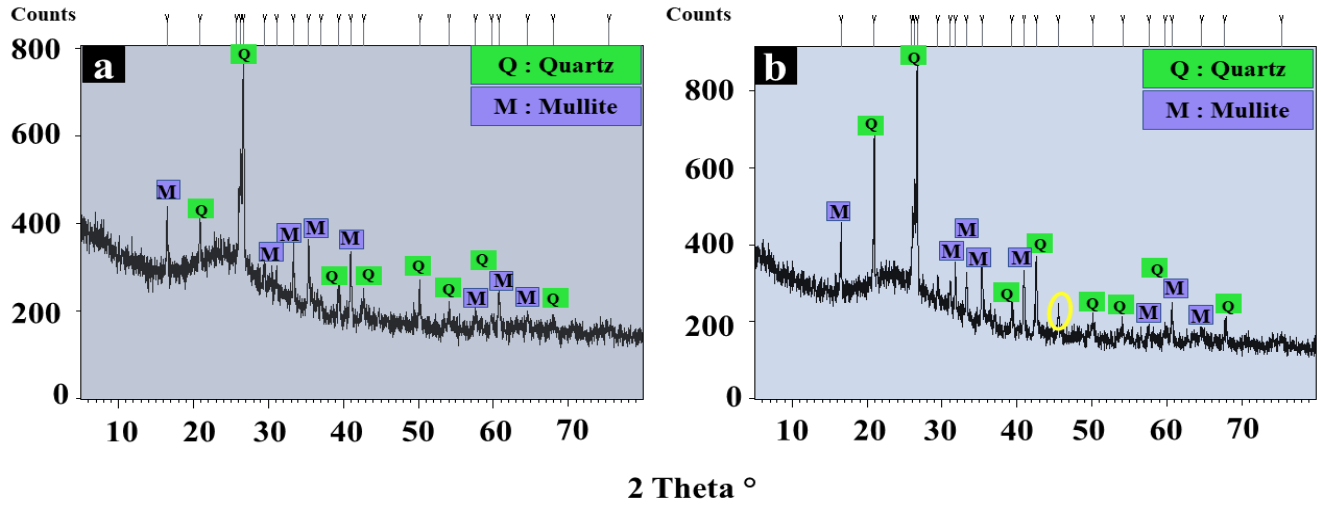


Figure 38. Analyse diffractométrique des cendres volantes naturelles (a) et saturées (b) par DRX.

I.3.4. Analyse par Spectroscopie infrarouge des cendres volantes avant et après adsorption

La **Figure 39** et le **Tableau 16** montrent les résultats de la composition chimique analysée à l'aide de la technologie IRTF pour les CVN et les CVS. Les bandes d'absorption des deux spectres illustrés sur la **Figure 39** se caractérisent par l'identification des vibrations des groupes hydroxyle due à l'apparition des bandes d'élongation à 3424 cm^{-1} et de déformation à 1630 cm^{-1} pour les CVN et l'apparition d'un seul pic large à 3417 pour les CVS (Bayoussef et al., 2020). Les variations remarquées peuvent être expliquées par une instabilité dans les liaisons O-H causées par le contact entre les CV et les composants de l'effluent de la tannerie. L'identification probable de la calcite peut être justifiée par le faible pic qui apparaît à 1400 cm^{-1} sur le spectre des CVN et à 1402 cm^{-1} pour les CVS (Bayoussef et al., 2020) (Zhang et al., 2012). Et finalement, la zone d'adsorption entre 1200 et 400 cm^{-1} se caractérise respectivement par des pics typiques des spectres des verres de silicate généralement attribués à l'élongation asymétrique Si/Al-O-Si du quartz et de la mullite à savoir,

l'intensité principale centrée à 1080.90 cm^{-1} pour CVN et à 1079 cm^{-1} pour CVS, les pics de basses fréquences situés à 794; 559 et 461 pour CVN et à 794 ; 558 et 454 pour CVS (Zhang et al., 2012). Les résultats analysés confirment la présence de la phase minéralogique caractérisée par l'analyse en DRX. En comparant les spectres d'adsorption des deux matériaux, on peut déduire qu'il n'y a pas de grandes modifications en ce qui concerne la position des bandes. En revanche, on observe clairement que l'intensité des bandes varie d'une manière très significative et augmentent considérablement après le contact des CV avec l'effluent de la tannerie et que la bande qui apparaît à 1630 cm^{-1}dans le spectre des CVN disparaît pour les CVS.

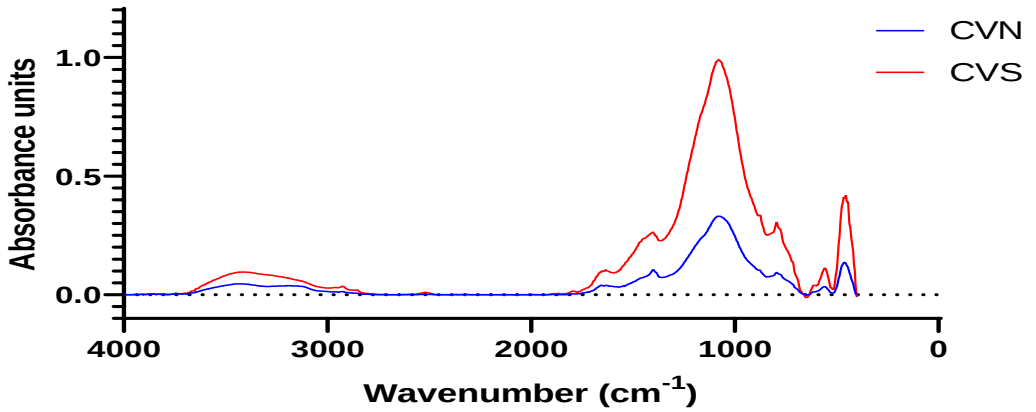


Figure 39. Spectre infrarouge du CVN et du CVS.

Tableau 16. Bandes infrarouges des cendres volantes naturels (CVN) et saturés (CVS) et leurs attributions.

Position (cm^{-1})		Attributions	Références
CVN	**CVS**		
3424	3417	Vibration de l'élongation du groupement OH	(Zhang et al., 2012) (Bayoussef et al., 2020)
1630	-	Bande de vibration de la déformation dans le plan H-O-H de l'eau adsorbée	(Bayoussef et al., 2020)
1400	1402	Vibration d'élongation asymétrique (C-O) de CO^{2-}_3 de la calcite	(Zhang et al., 2012) (Bayoussef et al., 2020)
1080	1079	Vibration de valence de la liaison Si-O-Si ou Al-O-Si, avec possibilité d'un chevauchement partielle entre la bande de la mullite et celle du quartz	(Zhang et al., 2012) (Bayoussef et al., 2020) (Zerzouri Lakhssassi et al., 2019)
794	794	Vibration de la liaison Si-O-Si du quartz et Al-O de la mullite	(Zhang et al., 2012) (Zerzouri Lakhssassi et al., 2019)
559	558	Déformation symétrique de la liaison Si-O dans la mullite	(Bayoussef et al., 2020)
461	454	Vibration de valence des liaisons Si-O-Si et O-Si-O du quartz	(Zhang et al., 2012) (Bayoussef et al., 2020)

I.3.5. Microscopie électronique à balayage couplé à l'EDX des cendres volantes avant et après adsorption

Les images de la microscopie électronique à balayage (MEB) des CV avant et après adsorption se présentent sur la **Figure 40** (a, b, d et e). L'observation des images a et b montre que les CVN se caractérisent par une structure sphérique formée principalement de billes à surface lisse dont le diamètre varie considérablement entre 500 nm et 8 µm ; ces particules sont généralement peu compactes et donnent lieu à un espace interparticulaire assez important. On peut également observer sur les images des agrégats de particules amorphes réparties d'une façon aléatoire et accompagnées d'une phase lumineuse bien visible. La saturation des CV durant le procédé d'adsorption a provoqué un changement concret dans la microstructure de surface de cet adsorbant **Figure 40** (d et e). Les modifications remarquées sont essentiellement la diminution de l'intensité des taches lumineuses qui peuvent être attribuées aux espaces intercalaires, la déformation de certaines particules sphériques, la transformation de leur surface d'un aspect lisse en une apparence plus calleuse et l'apparition de complexes hétérogènes qui se répartissent entre les particules et sur leur surface. Par conséquent, l'interprétation de ces résultats nous incite à considérer que les changements distingués sont dus à l'adsorption des polluants de l'effluent de la tannerie par les CV.

Les spectres EDX des CV avant et après adsorption sont illustrés sur les graphes c et e de la **Figure 40**. L'analyse de ces deux spectres indique clairement la présence des éléments O, C, Si et Al en quantité appréciable avec des pourcentages massiques respectivement de 40,50 ; 28,04 ; 15,38 et 9,33 % pour les CVN et de 44,21 ; 18,15 ; 18,61 et 12,62 % pour l'adsorbant saturé, alors que d'autres éléments tels que Fe, Ca, K, Ti, Mg, Na, S, et P présentent seulement une teneur inférieure à 6% dans les deux échantillons. Certes, les CVS présentent la même composition de base de la matrice brute en ce qui concerne les éléments majeurs et les éléments traces, mais l'apparition d'une pique intense de Cl, la diminution des pourcentages massique de la plupart des éléments et la disparition du pic du Phosphore peuvent être des signes qui indiquent la faisabilité de l'adsorption. Une microstructure interne et une composition chimique similaires dans les CV ont été auparavant rapportées dans de nombreuses études (Ji et al., 2017; Soni and Shukla, 2019; Ohenoja et al., 2020; Al-Ghouti et al., 2021). L'étude de Buema et al., (2021) montre également qu'après adsorption, les matériaux de CV ont gardé la même morphologie que les matériaux initiaux. En revanche, dans le cadre de leur recherche,
le processus d'adsorption a été confirmé par l'apparition de nouvelles phases en forme de feuille qui appartiennent au cadmium (Buema et al., 2021).

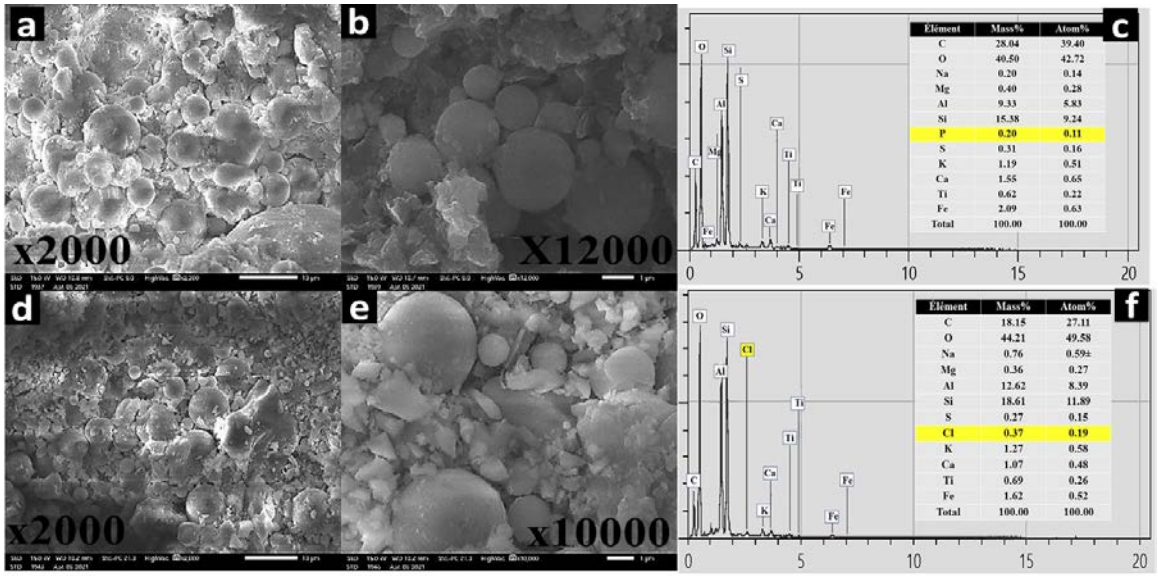


Figure 40. Examen morphologique du CVN (a, b et c) et du CVS (d, e et f) par MEB-EDX.

I.3.6. Teneur en éléments traces métalliques dans les cendres volantes avant et après adsorption

Le ***Tableau 17*** montre la teneur de CVN et CVS en métaux communs et en métaux potentiellement toxiques. Les résultats indiquent que les CV avant adsorption présentent des teneurs élevées en Ca, Na, Mg, Al, K et Fe, Ba et Si ; les autres éléments analysés ont été détectés dans les CVN, mais avec des concentrations relativement faibles. Après adsorption, on a remarqué un certain nombre de modifications comme la diminution de la teneur en Ca, Al, Ba, Fe, Mg, et P. Cette diminution est due à l'intervention de ces éléments dans le processus d'adsorption. On a remarqué également que la concentration de certains ETM tels que Ba, Cr, K, Na, Ni et Zn a connu une légère augmentation, ce qui peut justifier l'efficacité de ce type de traitement pour la rétention des ETM. Les résultats de la teneur en éléments traces métalliques trouvés par Rawat et al., 2019 différent des résultats que nous avons obtenus par l'analyse EDX, Ces chercheurs ont indiqué que la silice, l'alumine et l'oxyde de fer forment la majeure partie dans les CV ; par contre, la teneur en calcium a été très faible. (Rawat and Yadav, 2019). L'analyse des cendres volantes après adsorption du cadmium a démontré la présence de cet élément sur la surfaces analysée de l'adsorbant (Buema et al., 2021)

Tableau 17. Composition des CVN et des CVS en éléments traces métalliques.

[ETM]	CVN	CVS
Al (mg.L^{-1})	9,5337	7,5474
B (mg.L^{-1})	0,3339	0,3625
Ba (mg.L^{-1})	3,7245	3,5359
Ca (mg.L^{-1})	107,33	79,663
Cd (mg.L^{-1})	< 0,01	< 0,01
Cr (mg.L^{-1})	< 0,01	0,6605
Cu (mg.L^{-1})	0,0644	0,0567
Fe (mg.L^{-1})	4,7459	2,3813
K (mg.L^{-1})	6,8229	7,8815
Mg (mg.L^{-1})	20,732	19,745
Mo (mg.L^{-1})	0,0686	0,0681
Na (mg.L^{-1})	15,645	40,363
Ni (mg.L^{-1})	0,1021	0,1316
P (mg.L^{-1})	0,4650	0,2877
Pb (mg.L^{-1})	0,0238	0,0200
Sb (mg.L^{-1})	0,0328	0,0457
Se (mg.L^{-1})	0,0603	0,0563
Si (mg.L^{-1})	1,1225	1,3519
Zn (mg.L^{-1})	0,5828	0,7278

II. Expériences d'adsorption en colonne à lit fixe

II.1. Système à adsorbeurs unique

II.1.1. Optimisation de l’adsorption de l’effluent de la tannerie par les sables marins

II.1.1.1. Effet de la granulométrie du sable sur la décoloration de l’effluent de la tannerie

La **Figure 41** représente la cinétique de décoloration de l’effluent de la tannerie pour les différentes granulométries de la poudre du sable allant de 63µm à 400µm. Les courbes de percée décrivent parfaitement le phénomène d’adsorption qui se caractérise par, une augmentation très rapide des taux de décoloration (TDE) qui atteignent leur maximum au bout des cinq premières minutes et par une phase stationnaire qui apparaît juste après le point d’équilibre. L’analyse de l’ensemble des courbes montrent que le TDE le plus élevé est représenté par la taille prépondérante de 63 µm et que la décoloration diminue avec l’augmentation du diamètre des particules de sable. En effet, le TDE est optimal et atteint 100% au bout de 3,5 min pour la taille granulométrique de 63µm, alors qu’il ne dépasse pas 82% pour la granulométrie de 400 µm avec un temps de 7,5 min. Les TDE pour les granulométries de 125 µm, 200 µm et 315 µm au bout de 7,5 min sont de l’ordre de 97.2%, 94.4% et 93.61 % respectivement.

En guise de conclusion, on peut dire que la taille de la particule est un facteur important, qui affecte la capacité de l’adsorption et que la fixation de la matière organique à la surface du matériau adsorbant est généralement plus importante lorsque la granulométrie du matériau est faible.

Les études de certains chercheurs menées sur l'adsorption du bleu de méthylène sur le cactus ont abouti à des résultats similaires à ceux de notre étude. Cependant, les grands pourcentages d'adsorption ont été obtenus en utilisant une taille de 0.25 mm de l'eucalyptus (Sakr et al., 2015). Et d'après d'autres chercheurs, l'augmentation du diamètre des particules de la bentonite pour l'adsorption du Rouge Congo a entrainé une diminution de la vitesse de transfert de la matière (Guiza and Bagane, 2013).

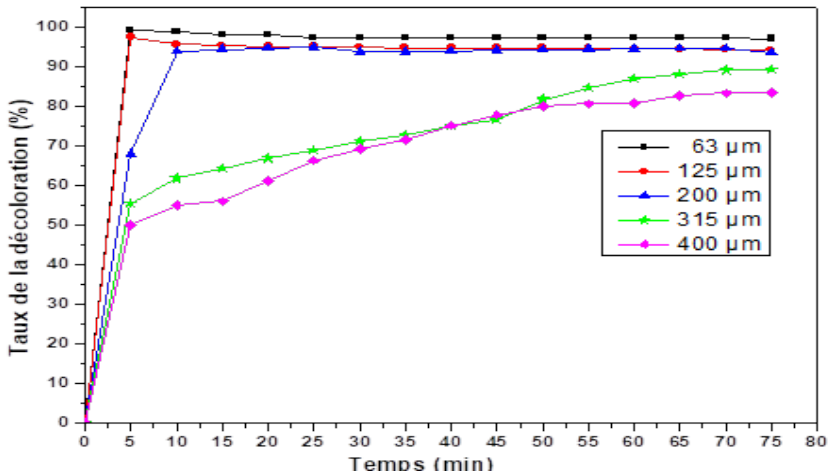


Figure 41. Influence de la granulométrie du sable sur le taux de la décoloration.

Conditions opératoires (ϕ= [63-400 µm] ; H= 5 cm ; D=15 ml.min^{-1} ; V=100 ml)

II.1.1.2. Effet du débit de soutirage sur la décoloration de l'effluent de la tannerie

Les résultats expérimentaux illustrés sur la **Figure 42** montrent que la capacité de décoloration de l'effluent de la tannerie par le SM est proportionnellement inverse au débit de soutirage. Le TDE est maximal avec une valeur de 95.6% pour le faible débit qui est égal à 15 ml.min^{-1} et minimal avec une valeur de 90.4% pour le débit augmenté à 170 ml.min^{-1}. D'après les résultats, on peut constater que l'augmentation du débit de soutirage provoque une diminution du temps de séjour des molécules de l'effluent dans la colonne. Donc, la vitesse d'échange diminue, d'où une perte de l'efficacité de l'adsorption. Du point de vue expérimental, l'augmentation du débit cause une saturation rapide du lit adsorbant ; ceci est dû à l'augmentation de la vitesse d'échange.

Ces résultats sont en parfait accord avec ceux de la littérature. En occurrence ceux réalisés par Biswas et al., (2015) qui ont trouvé qu'une augmentation du débit de soutirage diminue le temps de contact adsorbant-adsorbât (Biswas and Mishra, 2015). Et d'après les études littéraires, les faibles débits renforcent l'efficacité d'adsorption et augmentent le temps de contact entre la solution du Chrome VI et le biosorbant utilisé (Sathvika et al., 2016).

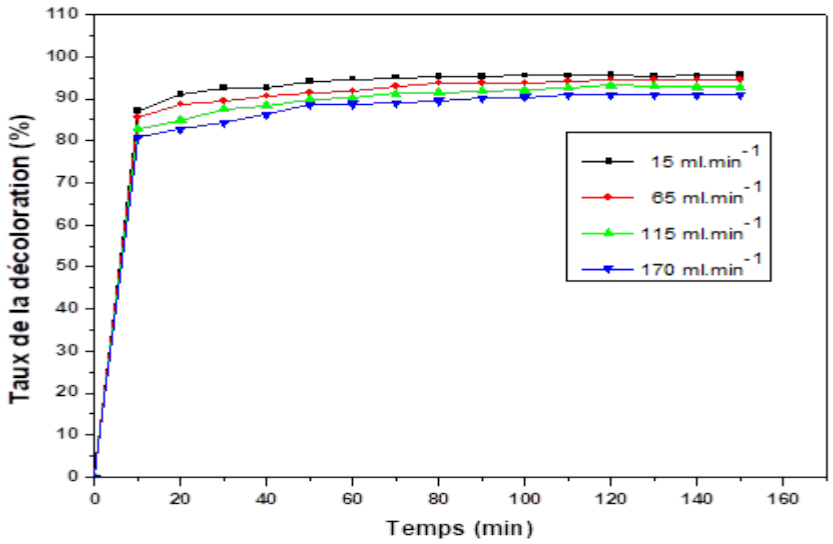


Figure 42. Influence du débit de soutirage sur le taux de la décoloration.

Conditions opératoires (ϕ=63µm, H= 3cm ; D= [15-170 ml.min^{-1}] ; V=100 ml)

II.1.1.3. Effet de la hauteur du lit adsorbant sur la décoloration de l'effluent de la tannerie

La **Figure 43** représente l'effet de la hauteur du lit de sable sur le TDE de l'effluent. Les résultats montrent que la capacité totale d'adsorption augmente avec l'augmentation de la hauteur du lit. Les lits de 3 et 5 cm présentent respectivement des TDE de 95.4 % et de 97.4 %. Le TDE maximal et donné par le lit de 7 cm avec un pourcentage qui frôle les 100%. D'après ces résultats, on peut déduire que la hauteur du lit par laquelle passe l'effluent est l'un des paramètres qui influence les performances de l'adsorption continue et le fonctionnement de la colonne. Autrement dit, la quantité du matériau adsorbant utilisée affecte significativement le temps de séjour, le TDE et le volume de l'effluent à traiter. Le temps de contact devient plus court avec la diminution de la hauteur du lit adsorbant. Cela indique que le lit ayant la hauteur minimale de 3 cm est saturé plus vite. En revanche, l'augmentation de la hauteur de l'adsorbant s'accompagne d'une augmentation des sites actifs et permet de ralentir la vitesse d'échange soluté-solide, et donc le temps de séjour s'accroît, ce qui favorise quantitativement et qualitativement la rétention des polluants présents dans l'effluent de la tannerie (Elmountassir et al., 2019). Des résultats similaires ont été trouvés par Lim et al., (2014) qui ont montré que l'adsorption du Cd (II) et du Pb (II) est plus élevée pour la plus longue hauteur du lit des squelettes calcaires morts et qui est de 2,20 cm l'équivalent de 40 g (Lim and Aris, 2014). Dans une autre étude réalisée par Goel et al., 2005, les résultats ont prouvés que l'augmentation de la hauteur du lit de charbon actif entraîne une diminution de la concentration du plomb II dans l'effluent traité (Goel et al., 2005).

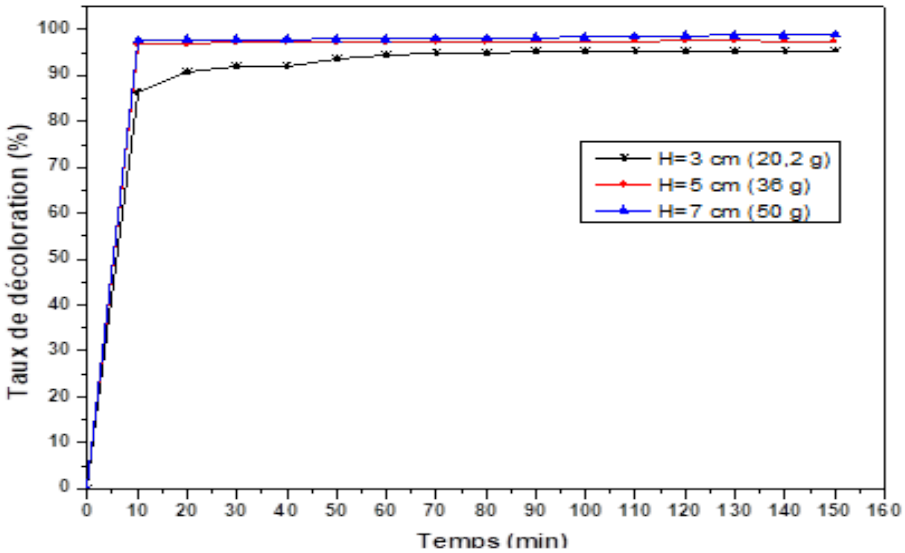


Figure 43. Effet de la hauteur du lit de sable sur le taux de la décoloration.

Conditions opératoires (ϕ=63µm, H= [3-7 cm], D= 15mL.min^{-1}, V=100 ml).

II.1.1.4. Caractérisation physicochimique de l'effluent traité par SM et validation des conditions optimisées

Le **Tableau 18** représentent de la caractérisation physico-chimique de TEM sur un lit de SM de 7 cm de hauteur, de 63 µm de granulométrie et avec un débit de 15 mL.min^{-1}. L'effluent traité montre une réduction minimale de CE et de NO_2^- avec des taux d'abattement (TAB) de 9,97 et de 26, 38 % respectivement. Ce dernier présente aussi une réduction moyenne de la pollution organique en termes de DCO, de DBO5, de NH_4^+ et de NO_3^- avec des pourcentages de l'ordre de 48,68 ; de 57,42 ; de 57,52 et de 61,42 % respectivement. Le maximum de dépollution est représenté par les TAB de ; PO_4^{3-} , SO_4^{2-}, DO et MES qui donnent des pourcentages respectifs de 73 ; 88 ; 90 et 94 %.

Tableau 18. Caractérisation physico-chimique de TEM après traitement par SM.

Paramètres		Avant traitement	Après traitement	Taux d'abattement (%)	Normes des rejets marocaines
pH		7,57	7,59	—	5,5-9,5
CE	**(mS.cm^{-1})**	20,86	18,78	9,97	2,7
MES	**(mg.L^{-1})**	5667,5	312	94,49	100
DBO5	**(mg O_2.L^{-1})**	1695,67	722	57,42	100
DCO	**(mg O_2.L^{-1})**	29713,50	15246,66	48,68	500
NH_4^+	**(mg.L^{-1})**	104,465	44,37	57,52	–
NO_3^-	**(mg.L^{-1})**	51,27	19,78	61,42	–
NO_2^-	**(mg.L^{-1})**	7,05	5,19	26,38	–
SO_4^{2-}	**(mg.L^{-1})**	5687,47	670,54	88,21	600
PO_4^{3-}	**(mg.L^{-1})**	3,71	0,973	73,77	15
Do		19,23	1,9	90,11	–

II.1.2. Optimisation de l'adsorption de l'effluent de la tannerie par les cendres de mâchefers

II. 1.2.1. Effet de la granulométrie des cendres de mâchefers sur la décoloration de l'effluent de tannerie

Le TDE de l'effluent de tannage en fonction de la granulométrie des CM a été étudié pour cinq gammes de fractions de particules allant de 80 à 800 µm (**Figure 44**). L'étude cinétique a montré que la taille prépondérante des CM avait une corrélation négative avec le TDE. Les CM ayant une taille de 80, 100 et 200 µm présentaient respectivement un TDE maximale de 98, 95, et 92%, tandis que le même adsorbant ayant une taille granulaire de 400 et 800 µm provoque la diminution des TDE à 89 et à 87 % respectivement. À partir des résultats obtenus, on peut affirmer que la fraction granulaire d'une matrice adsorbante est un facteur limite qui doit être optimisé et que le pouvoir éliminatoire de la coloration par les particules fines est plus important que celui des particules grossières. Cela peut être expliqué par le fait que les particules fines présentent un nombre important en sites actifs et favorisent le taux d'échange à travers la grande surface (Kumari et al., 2020; Lingamdinne et al., 2020). Des résultats similaires ont montré qu'une augmentation de la taille granulaire de l'adsorbant influence négativement la disponibilité des sites actifs (Okoli et al., 2015).

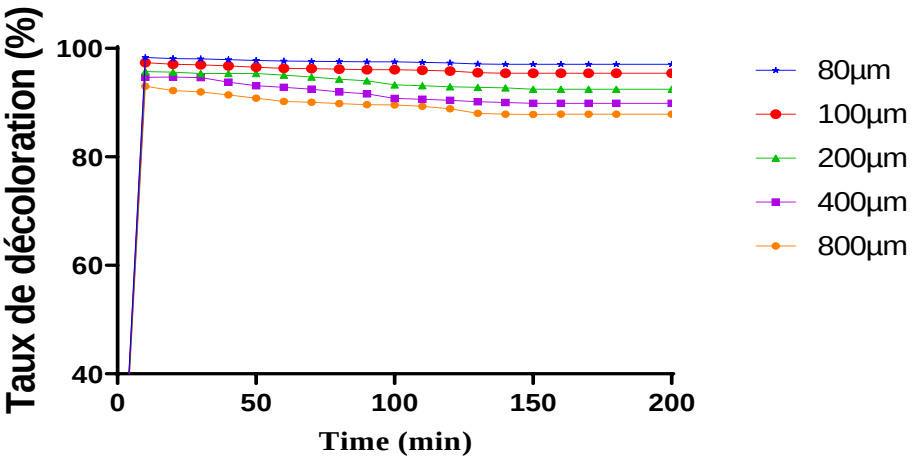


Figure 44. Effet de la taille granulaire des cendres de mâchefers.

Conditions opératoires (ϕ= [80-800 µm], H= 5 cm, D= 15 mL.min^{-1}, V=100 ml).

II. 1.2.2. Effet du débit de soutirage sur la décoloration de l'effluent de la tannerie

La **Figure 45** représente l'effet du débit de soutirage dans une colonne à lit fixe sur le TDE. Les résultats montrent que le temps de séjour se prolonge avec la diminution du débit de soutirage à 15 ml.min^{-1} indiquant un temps de contact plus long entre les sites actifs du matériau adsorbant et les composants de l'effluent. En revanche, avec l'augmentation du débit de soutirage à 151 ml.min^{-1}, le lit adsorbant atteint sa capacité maximale de façon rapide et affecte négativement la qualité d'adsorption qui diminue d'une valeur de 99,4 % pour le faible débit à une valeur de 64% pour le débit augmenté. Donc, on peut dire que le débit de soutirage est un facteur limite qui implique un effet important sur la diffusion intraparticulaires au cours de l'adsorption continue puisqu'il régit le temps

de contact, et donc le temps de séjour. Et cela se traduit, à l'échelle expérimentale où l'on remarque que, plus le débit de soutirage est à son maximum, plus la ZTM devient minime. Selon l'étude que nous avons réalisée ; une augmentation du débit de soutirage, accélère la vitesse d'échange et provoque une saturation rapide du lit adsorbant de sable (El Mouhri et al., 2020). Une autre étude a montré l'effet négatif de l'augmentation du débit de soutirage sur la capacité d'adsorption de As (V) ou As (III) (Yunnen et al., 2017).

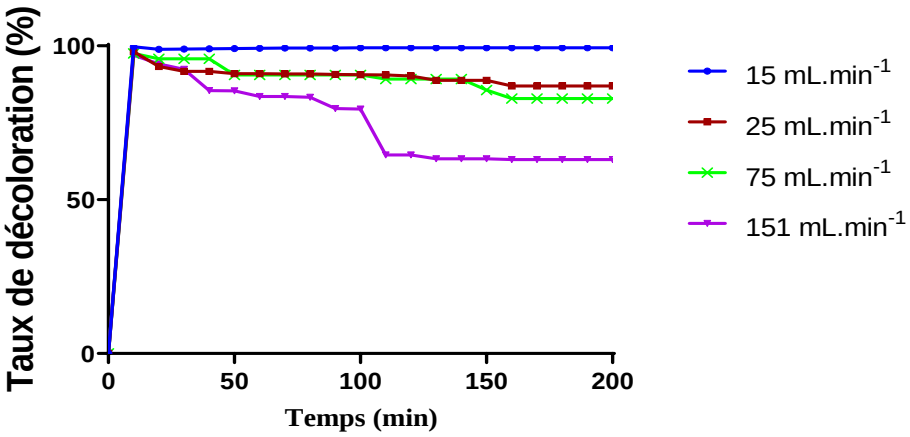


Figure 45. Influence du débit de soutirage sur le taux de la décoloration.

Conditions opératoires (ϕ= 80µm, H= 3cm, D= [15-151mL.min^{-1}], V=100 ml).

II.1.2.3. Effet de la hauteur du lit adsorbant sur la décoloration de l'effluent de la tannerie

La présentation graphique de la **Figure 46** représente l'effet de la hauteur sur le TDE. Cette dernière permet de constater que le TDE résiduelle de l'effluent subit une diminution avec la réduction de la hauteur du lit adsorbant. En fait, une hauteur de lit à CM de 3 cm provoque une diminution du TDE à une valeur minimale de 84 %, tandis qu'une hauteur de 11 cm augmente la chance de fixation des polluants sur les sites libres qui deviennent plus disponibles et favorisent davantage le phénomène de décoloration pour obtenir un rendement proche de 100%. La présentation graphique montre également que l'évolution des TDE est stable tout au long des 3 heures de l'expérience pour les hauteurs de 5,7, 9 et 11 cm. Le TDE pour le lit de 3 cm de hauteur subit une diminution remarquable au-delà de 2 heures d'adsorption indiquant le début de la saturation. L'étude qui s'intéresse à l'adsorption continue sur une colonne à nanotubes de charbon a montré qu'une augmentation de la masse de l'adsorbant peut favoriser la phénomène d'adsorption par la disponibilité des sites actifs (Naghizadeh et al., 2013). Et selon les données d'une étude réalisée en 2020 ; plus la hauteur du lit adsorbant est importante, plus le taux de rétention du mélange de colorants augmente et d'une manière spectaculaire (Miyah et al., 2020).

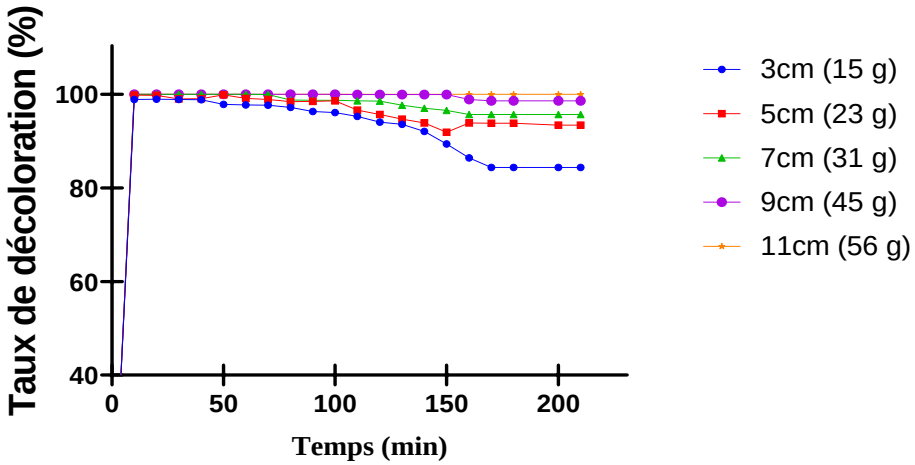


Figure 46. Effet de la hauteur du lit fixe à cendres de mâchefers.

Conditions opératoires (ϕ= 80µm, H= [3-11cm], D= [15 mL.min^{-1}], V=100 ml).

II.1.2.4. Caractérisation physicochimique de l'effluent traité par CM et validation des conditions optimisées

Les résultats du traitement de l'effluent composite de tannerie par les CM sont présentés dans le **Tableau 19.** Comme le montrent ces derniers, il semble que, les valeurs trouvées après traitement dépassent toujours les normes de rejet marocaines. En revanche, il est intéressant de mentionner l'efficacité des CM dans l'élimination de certains polluants. Les pigments et les MES sont mieux piégés dans la masse granulaire de CM. En effet, ces paramètres présentent des TAB maximaux de l'ordre de 98,43 et de 96,29 %. En outre, nous avons remarqué une forte élimination de la DBO5, de SO_4^{2-}, de PO_4^{3-}et de NO_3^-. Ces derniers présentent notamment des TAB supérieures à 68 %. Les TA relatifs à NH_4^+, DCO et à CE présentent des valeurs de 65,34 58,82 et de 45, 34 % respectivement. Ceci montre que l'optimisation des conditions opératoires du lit adsorbant à CM contribuent à une réduction moyenne de ces polluants. L'élimination de NO_2^- présente le TAB minimal avec un pourcentage de l'ordre de 35 %.

Tableau 19. Caractérisation physico-chimique de TEM après traitement par CM.

Paramètres	Avant traitement	Après traitement	Taux d'abattement (%)	Normes des rejets marocaines
pH	7,5	9,1	__	5,5-9,5
CE (mS.cm^{-1})	20,86	11,4	45,34	2,7
MES (mg.L^{-1})	5667,5	210	96,29	100
DBO5 (mg O_2.L^{-1})	1695,67	241	85,78	100
DCO (mg O_2.L^{-1})	29713,50	12234,54	58,82	500
NH_4^+ (mg.L^{-1})	104,46	36,2	65,34	–
NO_3^- (mg.L^{-1})	51,275	12,56	75,50	–
NO_2^- (mg.L^{-1})	7,05	4,55	35,46	–
SO_4^{2-} (mg.L^{-1})	5687,47	701,03	87,67	600
PO_4^{3-} (mg.L^{-1})	3,71	1,15	69	15
Do	19,23	0,3	98,43	–

II.1.3. Optimisation de l'adsorption de l'effluent de la tannerie par les cendres volantes

II.1.3.1. Effet de la granulométrie des cendres volantes sur la décoloration de l'effluent de tannerie

La **Figure 47** présente le TDE de l'effluent composite de la tannerie pour une gamme de tailles de particules des cendres volantes de 40-200 µm. Les résultats prouvent, que les TDE présentent respectivement des valeurs encourageantes au début de l'adsorption avec des pourcentages de l'ordre de 99,98 ; 99,99 ; 100 ; 100 et 99,86 % pour les tailles granulaires respectives de 200, 100, 80, 63 et 40 µm. Les résultats montrent également que les caractéristiques de l'adsorbant diffèrent légèrement avec la variation de la granulométrie. Par ailleurs, on remarque que la capacité d'adsorption de l'effluent augmente avec la diminution de la taille des particules pour la gamme de 200-80 µm. Cela peut être expliqué par le fait que les particules fines offrent de grandes surfaces. La même remarque a été notée pour la taille prépondérante de 63µm, sauf que cette dernière a assuré un abattement total pendant 40 min, mais le temps de saturation a été enregistré d'une façon précoce par rapport à la marge de 200-80. Pour la taille granulaire de 40 µm, l'adsorption n'a pas duré longtemps et le temps de rupture a été facilement achevé. On remarque aussi que le TDE le plus faible qui est de 90 % a été obtenu pour cette fraction. Ces résultats nous amènent à supposer que la saturation ou bien le colmatage des lits adsorbants correspondants à la gamme de fractions inférieures à 80 µm est probablement dû aux macro-polluants de l'effluent de la tannerie qui bloquent les pores et les espaces inter-particulaires de l'adsorbant et empêche la percolation du soluté à travers les lits fixes sur la colonne.

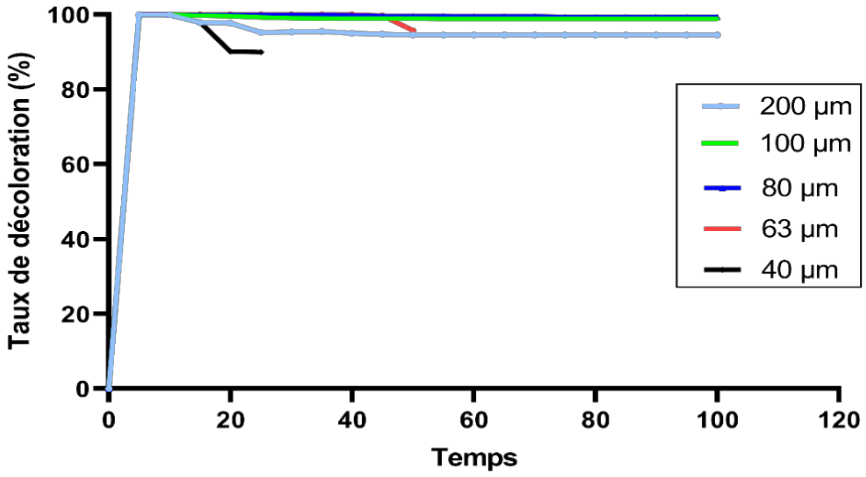


Figure 47. Effet de la taille granulaire des cendres volantes.

(ϕ= [40-200µm], H= 5 cm, D= [15 mL.min^{-1}], V=100 ml).

II.1.3.2. Effet du débit de soutirage sur la décoloration de l'effluent de la tannerie

Les courbes de percée pour l'adsorption de l'effluent de la tannerie à différents débits à travers un lit à CV de 3 cm de hauteur sont représentées sur la **Figure 48** . En général, les résultats ont révélé que l'augmentation du débit de soutirage de 15 à 151 mL.min^{-1} provoque une diminution discrète de la

capacité d'adsorption avec des TDE qui sont toujours au-delà de 90 %. Les valeurs obtenues respectivement sont de l'ordre de 99, 96, 94 et 90 %, pour les débits de soutirage de 15, 25, 75 et 151 $mL.min^{-1}$. En général, le débit de soutirage a affecté remarquablement le contact entre les CV et l'effluent de la tannerie ainsi que la période de contact qui était relativement courte avec l'augmentation du débit. De ce fait, les micropolluants de TEM ont quitté la colonne avant que l'équilibre ne se produise, car ils n'ont pas eu le temps nécessaire pour adhérer à la surface ou pour diffuser aux pores de l'adsorbant. Par conséquent, l'adsorption n'était pas complète et avait conduit à une rupture rapide. Autrement dit, la performance de la colonne s'est avérée plus importante à un débit plus faible en raison du temps de séjour suffisant du soluté dans la colonne. Ces résultats sont en accord avec ceux rapportés dans l'étude de Sugashini et al., 2013 qui ont remarqué que le taux d'atteinte du temps de saturation est plus rapide pour un débit plus élevé, alors que pour un débit plus faible, le taux d'atteinte du temps de saturation est plus lent (Sugashini and Begum, 2013). Dans une autre étude qui porte sur l'adsorption en continu et sur lit fixe pour l'élimination des métaux lourds, il a été observé que la hauteur de la ZTM diminuait avec l'augmentation du débit. En outre, ils ont montré que l'efficacité de l'élimination des métaux lourds augmente pour des débits plus faibles (Patel, 2020). De même, Yahya et al.,2020 ont noté que le volume de l'effluent traité diminue également lorsque le débit augmente (M. D. Yahya et al., 2020).

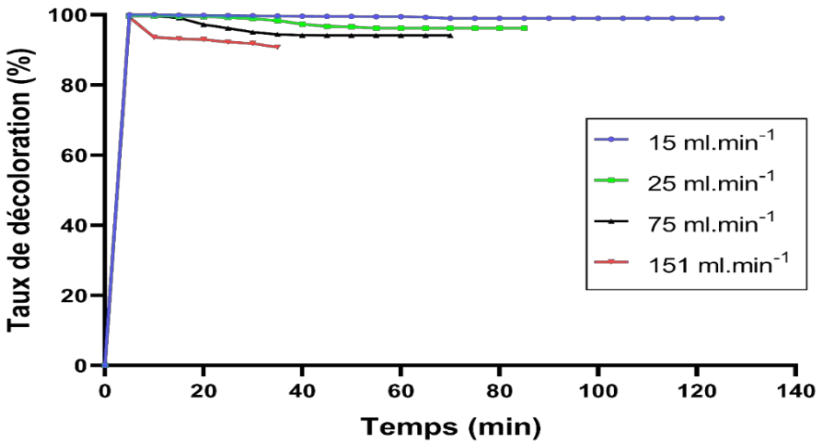


Figure 48. Influence du débit de soutirage sur le taux de la décoloration.

(ϕ= 100 µm, H= 3 cm, D= [15-151 $mL.min^{-1}$], V=100 ml).

II. 1.3.3. Effet de hauteur du lit des cendres volantes sur la décoloration de l'effluent la de tannerie

Les résultats de la dépollution de l'effluent de la tannerie avec les CV à cinq hauteurs différentes allant de 3 à 11 cm sont illustrés sur la **Figure 49**. Les courbes de percée indiquent une meilleure efficacité d'adsorption pour les cinq hauteurs avec des TDE maximaux qui atteignent 100 % au début du processus, et avec des TDE minimaux de 96,69 ; 96,98 ; 97,66 ; 98,58 et 99,05 % pour les hauteurs de 3, 5, 7, 9 et 11 cm respectivement. Ces résultats prouvent la haute performance de cet adsorbant pour le traitement d'un effluent complexe même avec une faible masse. En revanche, une

augmentation du temps de saturation de 85 à 205 min avec l'augmentation de la hauteur du lit de 3 à 11 cm a été particulièrement observée. Ceci peut être expliqué par le grand nombre de sites de liaison disponibles pour l'adsorption et par le temps de contact entre les ions contenus dans l'effluent et l'adsorbant qui est plus important. En conséquence, le volume de l'effluent est traité avec une plus grande quantité. Ces résultats sont cohérents avec les études précédentes de yin et al., (2017) qui ont montré qu'une masse plus élevée offre une plus grande surface et un plus grand nombre de sites d'adsorption ; ce qui contribue à réduire la concurrence entre les ions pour les sites actifs et à accélérer la réaction d'adsorption. (Mokgehle et al., 2019; Yin et al., 2017). Une autre étude réalisée par Salameh et al., (2015) a montré l'effet significatif de la masse de l'adsorbant sur le volume à traiter. Ces chercheurs ont signalé également que l'efficacité d'adsorption de l'arsenic augmente avec l'augmentation de la masse de dolomite carbonisée (Salameh et al., 2015).

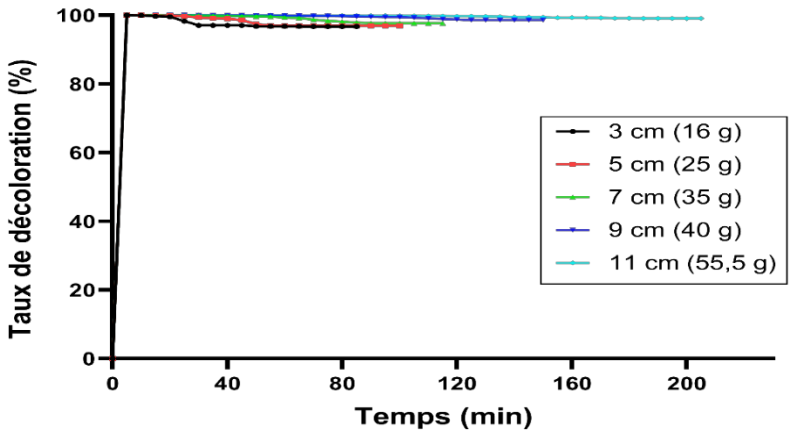


Figure 49. Effet de la hauteur du lit fixe à cendres volantes.

(ϕ= 100 µm], H= [3-11 cm], D= [15 mL.min^{-1}], V=100 ml).

II.1. 3.4. Caractérisation physicochimique de l'effluent traité par CV et validation des conditions optimisées

Les résultats de **Tableau 20** montrent la qualité physico-chimique de TEM, après traitement par le lit fixe à CV ayant une granulométrie 100 µm, une hauteur de 11 cm et un débit de soutirage de 15 mL.min^{-1}. En effet, ce dernier contribue à une réduction très satisfaisante de l'ensemble des paramètres. Les valeurs de la caractérisation donnent respectivement des TAB de : 99,47 ; 97,49 ; 88,97 ; 87,87 ;82,25 ; 72,33 ; 66,44 ; 66,23 et 51,34 %, avec des teneurs de l'ordre de : 0,1 ; 142 mg.L^{-1} ; 187 mg d'O_2.L^{-1} ; 689,54 mg.L^{-1} ; 9,1 mg.L^{-1} ; 28,9 mg.L^{-1} ; 7 mS.cm^{-1} ; 10031,5 mg d'O_2.L^{-1} et de 3,43 mg.L^{-1}, et ce, pour DO, MES, DBO5, SO_4^{2-}, NO_3^-, NH_4^+, CE, DCO et NO_2^- respectivement. L'orthophosphate est le seul paramètre qui présentent un TAB très faible, avec un pourcentage de l'ordre de 13 %.

Tableau 20. Caractérisation physico-chimique de TEM après traitement par CV.

Paramètres	Avant traitement	Après traitement	Taux d'abattement	Normes des rejets marocaines
pH	7,5	8,32	__	5,5-9,5
CE (mS.cm^{-1})	20,86	7	66,44	2,7
MES (mg.L^{-1})	5667,5	142	97,49	100
DBO5 (mg O_2.L^{-1})	1695,67	187	88,97	100
DCO (mg O_2.L^{-1})	29713,50	10031,5	66,23	500
NH_4^+ (mg.L^{-1})	104,46	28,9	72,33	–
NO_3^- (mg.L^{-1})	51,27	9,1	82,25	–
NO_2^- (mg.L^{-1})	7,05	3,43	51,34	–
SO_4^{2-} (mg.L^{-1})	5687,47	689,54	87,87	600
PO_4^{3-} (mg.L^{-1})	3,71	3,21	13,47	15
Do	19,23	0,1	99,47	–

II.2. Système à adsorbeurs multiples

II.2.1. Lits adsorbeurs à sable marin

II.2.1.1. Effet sur la conductivité

La performance du système à adsorbeurs multiples (SAM) en utilisant sept colonnes remplies chacun d'un lit fixe à SM de 11 cm de hauteur a été testé en mesurant la conductivité électrique de sortie **Figure 50** (a). D'après les résultats obtenus, nous constatons que la fraction granulaire du sable dans l'intervalle de 1-0,8 mm n'a pas d'influence remarquable sur le rendement du système à adsorbeurs multiples. Cela peut être dû probablement à la constitution et à la nature des particules de l'adsorbant qui n'ont pas beaucoup de micro ou macropores. Donc, leur faible surface entraîne une capacité de sorption plus faible. Généralement, l'absorption de la charge minérale diminue au fur et à mesure à la sortie de chaque colonne, mais les concentrations sont toujours plus importantes avec des valeurs de 10.5 ; 10,04 ; 9,2 ; 8,6 ; 8,34 ; 8,09 ; 7,87 mS.cm^{-1} pour la granulométrie 1 ; 0,8, 0,4 ; 0,315; 0,2 ; 0.125 ; 0,063 mm respectivement. En effet, le TAB de l'influent final en termes de la charge minérale n'est que de 33,3 % étant donné que la CE de l'effluent brut est de 11,8 mS.cm^{-1}. L'étude de Hashem et al., (2020) a montré que le traitement de l'effluent de la tannerie par adsorption provoque une augmentation de la conductivité électrique de 73,7 à 80,5 mS.cm^{-1}, bien que la réduction du chlorure, de la DBO et de la DCO été de 56%, 93,4% et 92,6% respectivement (Hashem et al., 2020). Une autre étude qui utilise la microfiltration pour le traitement des eaux usées d'une industrie du cuir dans la région de Fès-Maroc montre que le taux d'élimination pour la conductivité après 3 heures de filtration est de 26.48% (El Khalfaouy et al., 2017).

II.2.1.2. Effet sur l'acidité ou pH

Les histogrammes obtenus en changeant la granulométrie de 1 à 0,063 mm sont donnés dans la **Figure 50** (b). Comme prévu, une augmentation de la valeur du pH de TEM à la sortie du système à adsorbeurs multiples a été remarquée. A partir d'un soluté neutre avec un pH initial de 7,23, on a obtenu un effluent fortement alcalin avec une valeur de 9,72. On peut lier ce phénomène au point

isoélectrique des sables marins ; autrement dit, tant que l'effluent présente un pH inférieur au pH du point de charge nulle, ce dernier tend à fixer des substances chargées positivement. En revanche, il libère les ions OH qui provoquent une forte alcalinisation. En outre, Nguyen et al., (2018) ont supposé que le temps de séjour court de l'effluent dans la colonne peut être l'une des raisons pour lesquelles le pH ne change pas (Nguyen et al., 2018).

II.2.1.3. Effet sur la DCO

La **Figure 50** (c) qui représente les étapes de l'abattement de la DCO de l'effluent de la tannerie sur le système à adsorbeurs de différentes granulométries montre que le processus d'adsorption sur les sables marins se fait en deux étapes :

-Une première étape lente qui se déroule en amont du système où l'adsorbant se présente sous forme de graines de grande taille allant de 1 à 0,315 mm. Au cours de cette étape on remarque une légère diminution en termes de la DCO, avec des valeurs de 9231,4 ; 9207,1 ; 9200 et 8465,3 mg d'O_2.L^{-1} pour les fractions de 1 ; 0,8 ; 0,4 et 0,315 mm respectivement.

-Une seconde étape, plus rapide en aval du système qui indique que la dépollution de l'effluent de la tannerie est plus importante lorsque les SM se présentent sous forme d'une poudre à particules fines et qui montre également que les concentrations de la DCO obtenues sont relativement faibles avec des valeurs respectivement de 5476 ; 1569,8 et 845 mg d'O_2.L^{-1} pour les granulométries de 0,2 ; 0,125 ; et 0,063 mm. Les résultats obtenus dans le cadre de notre étude sont différents de ceux obtenus par Setiadji et al., (2020). Dans cette recherche ils ont opté pour l'utilisation des coquilles d'œuf et du sable zéolitique pour le traitement des eaux usées de tannerie par précipitation et adsorption. Le pourcentage d'élimination de la DCO a atteint 99,93 %, et à partir d'une valeur de 3920,4 mg d'O_2.L^{-1} ils ont atténué la concentration de la DCO à 2,56 mg d'O_2.L^{-1} (Setiadji et al., 2020).

II.2.1.4. Effet sur l'absorbance

La **Figure 50** (c) représente les différentes valeurs d'absorbance pour les 7 lits adsorbants. Les résultats montrent une diminution progressive de la valeur de l'absorbance à partir du lit ayant une granulométrie de 0,4 mm. On note également que la percolation de l'effluent dans les différentes colonnes a permis d'atténuer le TDE de l'effluent brut qui présentait une valeur de 13,56. En effet, les valeurs obtenues sont respectivement de l'ordre de 13,56 ; 13,48 ; 9,32 ; 4,02 ; 1,9 ; 0,9 et 0,5 pour les tailles prépondérantes, de 1 ; 0,8, 0,4 ; 0,315; 0,2 ; 0.125 et 0,063 mm. En se conformant aux valeurs trouvées, on peut parler de l'efficacité de ce type d'adsorption pour l'abattement de la pigmentation de l'effluent. Certes, les grandes particules n'ont pas contribué à cette élimination, mais ils ont aidé au piégeage de la matière en suspension constituée de macro-polluants qui causent le colmatage rapide des lits à faible granulométrie. L'étude qui s'intéresse à l'effet de la taille des particules sur l'activité photocatalytique du sable rutile modifié (TiO_2) pour la décoloration du bleu de méthylène dans l'eau, a indiqué que la plus petite taille des particules a favorisé une augmentation de la surface, conduisant

à un plus grand nombre de sites actifs à la surface des nanoparticules ; ce qui a permis une augmentation de l'élimination des polluants de l'eau dans la gamme UV-vis du spectre solaire (Retamoso et al., 2019).

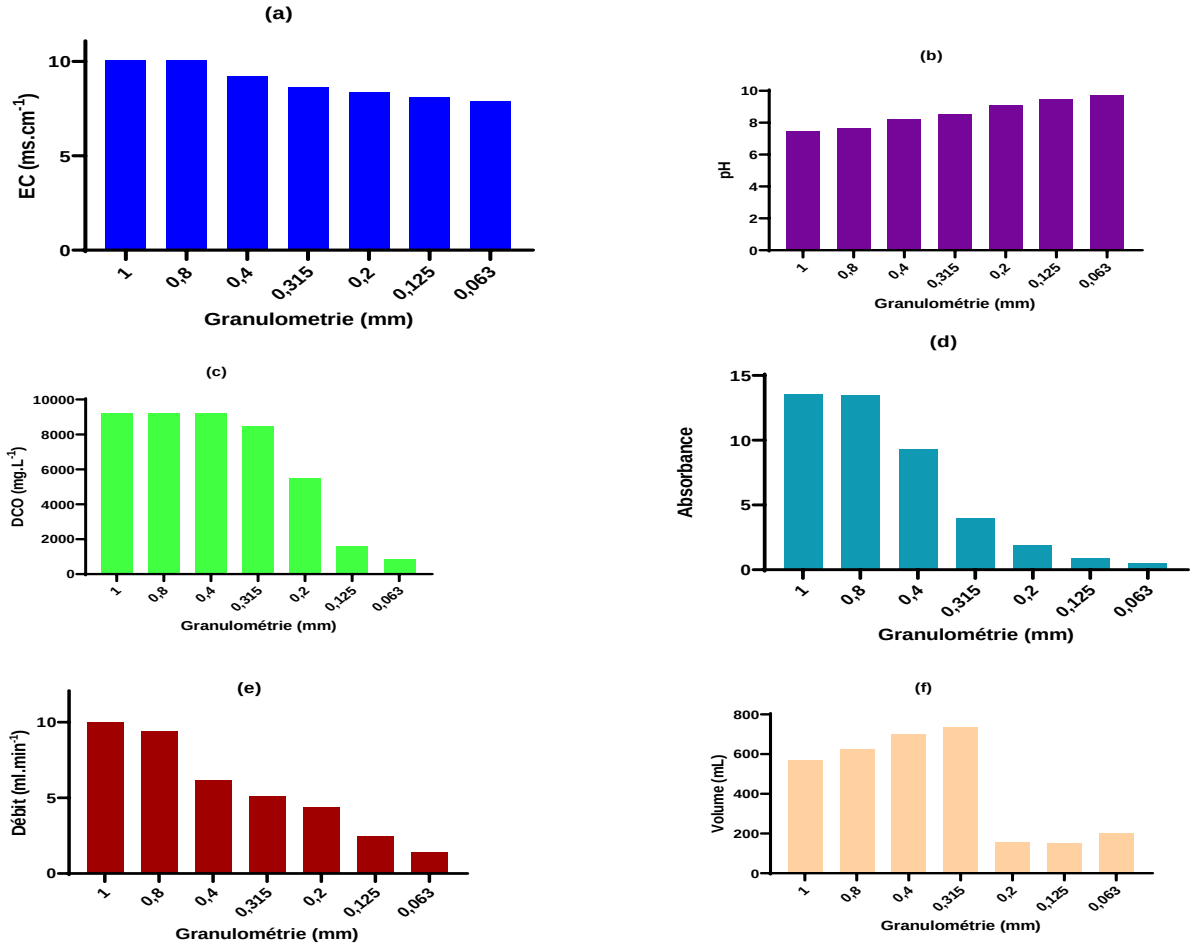


Figure 50. Paramètres mesurés à la sortie de chaque colonne à sable marin.

II.2.1.5. Effet sur le débit

Les résultats de l'évolution du débit de l'adsorption pour les 7 granulométries des SM sont illustrés dans le graphe (e) de la **Figure 50**. Le débit mesuré à l'entrée du SAM est de 10 mL.min^{-1}, un débit assez important qui a permis la récupération de 300 mL en 30 minutes sur le lit ayant une granulométrie de 1mm. Mais au-delà de ce temps précis on a noté une diminution brusque de ce paramètre à une valeur stable de 1 mL.min^{-1}. Ceci a été expliqué par l'effet de colmatage. Ensuite, le débit n'a pas cessé de diminuer en passant d'un lit à un autre, et les valeurs enregistrées à la sortie de chaque colonne sont respectivement de 9,4 ; 6,2 ; 5,1 ; 4,4 ; 2,5 et 1,4 mL.min^{-1} pour les fractions granulaires de 0,8, 0,4 ; 0,315; 0,2 ; 0.125 et 0,063 mm. Donc, on peut dire que la diminution du débit au début de l'adsorption est due principalement à l'accumulation des macromolécules sur la surface des lits adsorbants de 1 et de 0,8 mm. En revanche, la diminution notée en passant de 0,4 à 0,063 mm, peut être expliquée par la granulométrie de la matrice adsorbante qui devient de plus en plus fine. Ces

données sont en accord avec des résultats de la littérature, par exemple Zang et al., (2021) ont rapporté que lors du colmatage du sable, le blocage continuait à augmenter et la conductivité hydraulique ne cessait pas de diminuer (H. Zhang et al., 2021).

II.2.1.6. Effet sur le volume

La **Figure 50** (f) montre la variation du volume traité de TEM en fonction des différentes fractions qui constituent le SAM. Les résultats montrent l'adsorption de quantités importantes de l'effluent composite de la tannerie sur les lits qui présentent une fraction granulaire de grande taille, à savoir la granulométrie de 1 ; 0,8 ; 0,4 et 0,315 mm qui ont permis l'obtention d'un volume de 569, 622, 700 et 734 mL. Bien qu'il apparaisse, en cours de cette phase, que le volume s'accroît avec la diminution de la granulométrie, mais véritablement cette augmentation est due à l'élimination des grosses molécules qui bloquent l'accès de l'effluent à certains pores. On peut dire alors que les premières colonnes sont plus affectées par le colmatage. Au-delà, la diminution du volume traité sur les lits de 0,2 ; 0,125 et 0,063 peut être expliquée par la taille fine des particules de sable qui agissent comme une barrière rigide face aux polluants de moyenne taille, et donc, on parle de la saturation. Les études ont montré que la vitesse de l'adsorption est plus rapide pour les adsorbants ayant de grosses particules, mais le taux d'adsorption été plus élevé pour les adsorbants ayant de fines particules (Suresh Kumar et al., 2019).

II.2.1.7. Évaluation de la qualité physico-chimique de TEM traité sur le système à adsorbeurs multiple à base de SM

L'analyse des résultats du **Tableau 21** montre que la plupart des paramètres de sortie, présentent des concentrations plus faibles par rapport à ceux de l'entrée. En effet, les pourcentages calculés présentent des TAB très important, avec des valeurs de l'ordre de 99,83 ; 99,75 ; 97,80 ; 96,87 ; 96,33 ; 94,88 ; 92,82 ; 84,06 et de 82,91 % pour NH_4^+, MES, NO_3-, DO, SO_4^{2-}, DBO5, NO_2^- et DCO respectivement, tandis que le TAB de la CE n'atteint pas 40%. En outre, des valeurs qui respectent les normes législatives ont été détectée pour la MES, la DBO5, et les SO_4^{2-}. Ces données prouvent la capacité du SAM à améliorer la qualité physico-chimique et l'effluent traité, ce dernier présente généralement des taux d'abattement plus élevé par rapport au SAU, cela peut être expliqué par la grande surface spécifique qui permet une rétention maximale des éléments polluants.

Tableau 21. Qualité physico-chimique de TEM traité sur le système à adsorbeurs multiple à base de SM.

Paramètres	Avant traitement	Après traitement	Taux d'abattement (%)	Normes des rejets marocaines
pH	7,5	9,8	__	5,5-9,5
CE (mS.cm^{-1})	20,86	12,9	38,15	2,7
MES (mg.L^{-1})	5667,5	14	99,75	100
DBO5 (mg O_2.L^{-1})	1695,67	86,7	94,88	100
DCO (mg O_2.L^{-1})	29713,50	4734	84,06	500
NH^{4+} (mg.L^{-1})	104,46	0,17	99,83	–
NO^{3-} (mg.L^{-1})	51,27	1,12	97,80	–
NO^{2-} (mg.L^{-1})	7,05	0,50	92,82	–
SO_4^{2-} (mg.L^{-1})	5687,47	208,54	96,33	600
PO_4^{3-} (mg.L^{-1})	3,71	0,63	82,91	15
Do	19,23	0,6	96,87	–

II.2.2. Lits adsorbeurs à cendres de mâchefers

II.2.2.1. Effet sur la conductivité

La **Figure 51** (a) représente les concentrations de la conductivité électrique à la sortie de chaque colonne. Les valeurs obtenues sont de l'ordre de 7,53 ; 6,98 ; 6,40 ; 6,03 ; 5,25 et 4,06 mS.cm^{-1} pour les fractions de 1,25 ; 1 ; 0,8 ; 0,4 ; 0,2 et 0,1 mm respectivement. À la lumière de ces résultats, on peut conclure que la charge minérale de l'effluent diminue d'une façon graduelle, et au même titre que la granulométrie. Et à la fin de l'adsorption, on a obtenu un adsorbât avec une conductivité électrique qui égale à 4,06 mS.cm^{-1}. Certes, cette valeur n'atteint pas les normes de rejets marocaines, mais il y a une diminution très remarquable par rapport à la valeur du rejet brut qui est de 10,3 mS.cm^{-1}. En conséquence, on peut dire que l'adsorption continue à granulométrie descendante, et en boucle a contribué à une élimination moyenne en termes de conductivité électrique avec un taux d'abattement final qui est de l'ordre de 60,5 %. Nous avons obtenu des résultats presque identiques dans notre recherche publiée en 2019. Les données trouvées ont montré que la concentration ionique contenue dans l'effluent de tannage a été éliminée avec un pourcentage de 67% (G. El Mouhri et al., 2019). Une recherche sur la décontamination des effluents minéraux acides utilisant des géopolymères poreux à base de CV a montré que l'augmentation de la porosité de ce géopolymère par l'agent H_2O_2 diminue la conductivité (Sithole et al., 2020).

II.2.2.2. Effet sur l'acidité ou pH

La **Figure 51** (b) présente l'évolution du pH pour les 6 fractions granulaires. Le pH mesuré avant traitement présente une valeur plus au moins acide, qui est de l'ordre de 6,36, après avoir percolé l'effluent à travers les lits adsorbants à CM. Nous avons remarqué également une augmentation croissante lorsqu'on passe d'un lit à l'autre et les valeurs trouvées sont : 9,53 ; 9,87 ; 10,59 ; 10,66 ; et 10,94 et 10,98 pour les fractions de 1,25 ; 1 ; 0,8 ; 0,4 ; 0,2 et 0,1 mm respectivement. D'après ces données, on peut dire que le pH de l'effluent brut est plus au moins acide alors que l'adsorbat est

basique. En effet, la valeur de ce paramètre augmente avec la diminution de la fraction granulaire. Cet accroissement peut être expliqué par une amélioration de l'alcalinité du matériau adsorbant avec l'augmentation du degré de porosité. Cela aide pareillement à l'élimination d'une partie des polluants chimiques qui donnent à l'effluent son caractère acide. Des recherches similaires effectuées par Sithole et al., ont prouvé que la surface de neutralisation qui rend l'adsorption plus efficace augmente avec l'amélioration de la porosité des CV (Sithole et al., 2020).

II.2.2.3. Effet sur la DCO

La **Figure 51** (d) représente l'abattement de la pollution organique en termes de la DCO dans TEM en fonction de la granulométrie des lits à CM. La DCO de l'effluent brute présente une valeur de 10018 mg. d'$O_2.L^{-1}$. Cette dernière ne cesse de diminuer après chaque adsorption. Pour la fraction de 1,25 mm la valeur de la DCO a subi une nette diminution avec une valeur de 1423 mg d'$O_2.L^{-1}$ qui est encore loin de la limite des rejets marocain. Cependant, cette dernière continue à diminuer en passant d'un lit à l'autre, avec des valeurs de 1103,5 ; 1014,3 ; 794,7 ; 569 et 289,8 mg.d'$O_2.L^{-1}$ pour les fractions de 1 ; 0,8 ; 0,4 ; 0,2 et 0,1 mm respectivement. En effet, ces résultats prouvent la capacité du SAM à granulométrie descendante à réduire et adsorber une quantité importante des polluants organiques dans l'effluent avec un TAB de 97,1 %. Etant proche, celui-ci a été obtenu par des chercheurs qui travaillent sur le traitement des eaux résiduaires de textile par ozonation (Wu et al., 2016).

II.2.2.4. Effet sur l'absorbance

La **Figure 51** (c) représente les différentes valeurs d'absorbance pour les 6 lits adsorbants. L'absorbance de l'effluent mesuré avant traitement présente une valeur trop élevée qui est de l'ordre de 14,23. Après la percolation de l'effluent à travers les différents lits, Il est important de noter une diminution graduelle du taux d'absorbance qui passe de 1,22 ; 0,92 ; 0,58 ; 0,38 jusqu'à **0,19** pour les fractions de 1,25 ; 1 ; 0,8 ; 0,4 ; 0,2 et **0,1** mm respectivement. D'après les valeurs obtenues, on peut dire que notre SAM a permis une élimination quasi totale des macro-polluants et des micropolluants responsables de la coloration de l'effluent. On peut affirmer également que c'est la granulométrie des différents lits qui a déterminé la taille des polluants piégés dans l'espace inter-particulaire et intra-particulaire de chaque matrice adsorbante. Le TDE est très encourageant avec un pourcentage de 98,66%. Cette valeur est plus élevée par rapport à celle trouvée par Song et al et qui se sont intéressés aux traitement de l'effluent de la tannerie par coagulation et digestion anaérobique (Song et al., 2001).

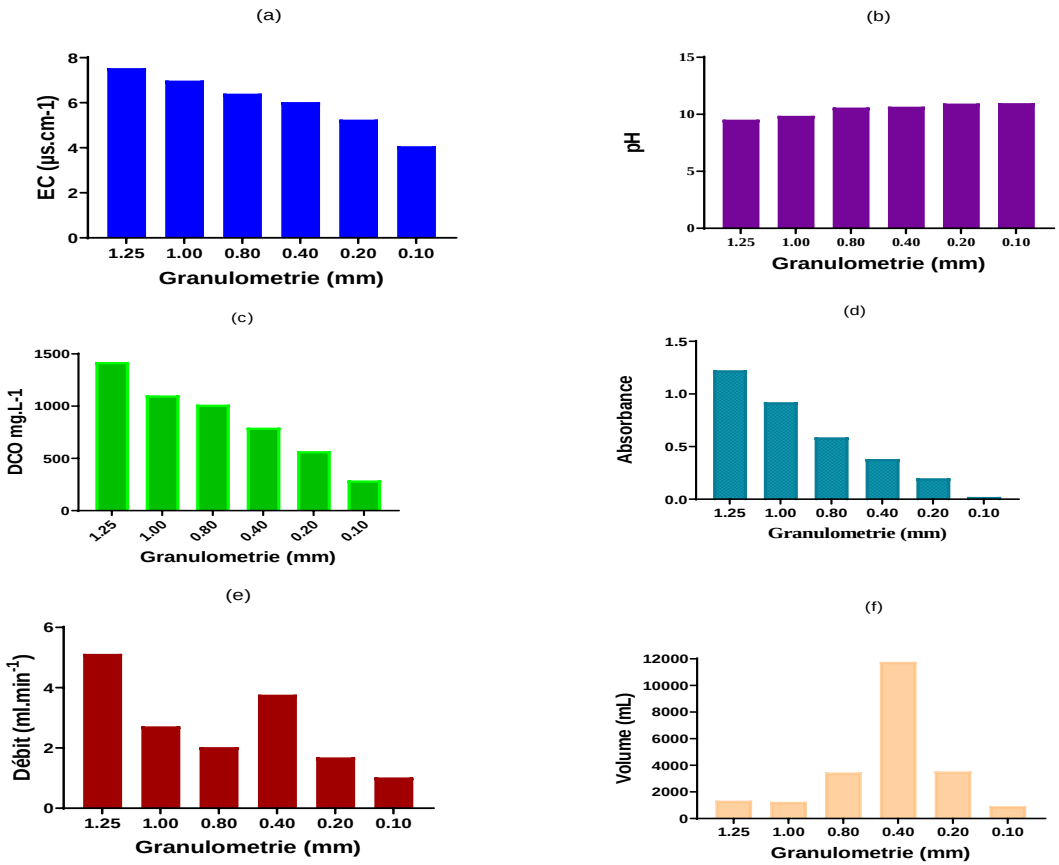


Figure 51. Paramètres mesurés à la sortie de chaque colonne à cendres de mâchefers.

II.2.2.5. Effet sur le débit

Les résultats de la variation du débit de l'adsorption pour les 6 granulométries sont illustrés dans le graphe (e) de la **Figure 51**. On remarque que ce paramètre subit des fluctuations en passant d'un lit à l'autre. Pour la fraction de 1,25 mm, on a commencé avec un débit maximal de 5,1 $ml.min^{-1}$; ceci ne peut être expliqué que par la taille importante des grains de l'adsorbant, ce qui élabore à la fois un espace intra-particulaire et inter-particulaire assez grand et favorise la percolation rapide de l'effluent à travers ces espaces, d'où un temps de séjour très court. D'un point de vue expérimental et après 4 heures d'adsorption, on a remarqué la diminution du débit à une valeur de 0,6 $ml.min^{-1}$ avec l'accumulation de la matière en suspension contenue dans l'effluent à la surface du lit adsorbant provoquant un colmatage. L'adsorption a commencé avec un débit moins important, qui est de 2,7 $ml.min^{-1}$ pour la fraction de 1 mm et de 2,02 $mL.min^{-1}$ pour la fraction de 0,8 mm. Mais, juste après un certain temps, on a remarqué que ces valeurs ont connu une forte diminution pour atteindre 0,4 et 0,3 $ml.min^{-1}$ respectivement. La diminution du débit au début de l'adsorption est principalement due à la diminution de la granulométrie de la matrice adsorbante. Mais vers la fin de l'adsorption, cette diminution a été causée par le colmatage des 2 lits adsorbants. Le débit de la fraction granulaire de 0,4 mm présente une ré-augmentation avec une valeur de 3,7 $ml.min^{-1}$. Et au cours de l'adsorption, on n'a pas remarqué la formation de la couche imperméable qui provoque le colmatage du lit adsorbant. Concernant les dernières fractions granulaires, le débit est resté presque stable au bout de toute

l'adsorption, jusqu'à la saturation des pores par les micropolluants qui ont pu s'échapper durant les cycles d'adsorption précédente. Néanmoins, les valeurs trouvées sont faibles aussi bien pour le lit adsorbant de 0,1 mm que pour celui de 0,2 mm, elles sont de 1,6 et 1,02 $mL.min^{-1}$ respectivement. D'après les résultats trouvés, on peut déduire que le débit est fortement influencé par la granulométrie du lit adsorbant et la forte teneur en MES, c'est-à-dire que le débit se stabilise lorsque l'effluent devient moins chargé en MES, et lorsque la granulométrie est faible. En outre, il diminue au fur et à mesure avec la diminution de la taille granulaire des CM. Des chercheurs ont trouvé que le débit d'écoulement diminue, suite à la faible porosité du filtre et au colmatage progressif du système filtrant (Maazouzi et al., 2007).

II.2.2.6. Effet sur le volume

L'évolution du volume adsorbé pour les 6 fractions granulaires est illustrée sur la **Figure 51** (f). Malgré l'importance des espaces intergranulaires des lits de 1,25, 1 et 0,8 mm, on remarque que les volumes adsorbés présentent de faibles valeurs qui sont de 1346, 1253 et 3465 par rapport à celui de 0,4 mm. Cela peut être dû à la forte teneur de l'effluent en MES au début de l'adsorption. Ces dernières provoquent une saturation rapide des espaces inter-particulaires et empêchent la percolation de l'effluent. La fraction de 0,4 mm présente le volume le plus élevé ; cela peut être expliqué par la diminution du taux des particules qui provoquent une diminution du volume adsorbé. Pour les lits adsorbants à 0,2 et 0,1 mm, le volume est trop faible et stable tout au long la durée de l'adsorption. Cela est dû principalement à la faible granulométrie. Autrement dit, l'adsorption se déroule d'une façon très précise et lente, et avec un débit minime. D'où, l'importance du temps de séjour de l'effluent dans le lit adsorbant. Par conséquent, comme a été interprété par une étude de la littérature, on peut dire que la charge de l'effluent et la nature granulométrique du matériau influencent fortement les volumes recueillis (Maazouzi et al., 2007).

II.2.2.7. Évaluation de la qualité physico-chimique de TEM traité sur le système à adsorbeurs multiple à base de CM

D'après le **Tableau 22**, nous constatons que les teneurs en MES, NH_4^+, DO, NO_3^-, DBO5, SO_4^{2-}, NO_2, DCO et en PO_4^{3-} ont subissent une forte diminution, les TAB relatifs à ces derniers sont de l'ordre de 100 ; 99,94 ; 98,95 ; 98,45 ; 96,52 ; 95,95 ; 95,80 ; 92,29 et de 77,49 % respectivement, et ce, grâce à la performance du SAM à base de CM. Certes, le TAB de la CE présente un faible pourcentage par rapport aux autres paramètres mais, on remarque d'une façon particulière que le pourcentage d'élimination de ce paramètre présente une valeur appréciable quant au SAU à CM. Par conséquent, il est important de souligner que le SAM constitue une approche prometteuse, surtout qu'il assure une élimination plus importante que celle du SAU.

Tableau 22. Qualité physico-chimique de TEM traité sur le système à adsorbeurs multiple à base de CM.

Paramètres		Avant traitement	Après traitement	Taux d'abattement (%)	Normes des rejets marocaines
pH		7,5	10,9		5,5-9,5
CE	**($mS.cm^{-1}$)**	20,86	8,65	58,53	2,7
MES	**($mg.L^{-1}$)**	5667,5	0	100	100
DBO5	**($mg\ O_2.L^{-1}$)**	1695,67	59	96,52	100
DCO	**($mg\ O_2.L^{-1}$)**	29713,50	2289,80	92,29	500
NH_4^+	**($mg.L^{-1}$)**	104,46	0,058	99,94	–
NO_3^-	**($mg.L^{-1}$)**	51,27	0,794	98,45	–
NO_2^-	**($mg.L^{-1}$)**	7,05	0,296	95,80	–
SO_4^{2-}	**($mg.L^{-1}$)**	5687,47	229,79	95,95	600
PO_4^{3-}	**($mg.L^{-1}$)**	3,71	0,835	77,49	15
Do		19,23	0,2	98,95	–

II.2.3. Lits adsorbeurs à cendres volantes

II.2.3.1. Effet sur la conductivité

La conductivité électrique de TEM a été mesurée, et son changement en fonction des fractions granulaires des CV sont tracés dans la **Figure 52** (a). Les résultats montrent que l'utilisation du SAM avec une taille de particule décroissante contribue fortement à l'élimination de la majeure partie de la charge minérale. La conductivité électrique initiale est d'environ 13,1 $mS.cm^{-1}$, et cette concentration a diminué successivement après six cycles d'adsorption pour atteindre respectivement des valeurs de 10,2 ; 7,8 : 5,1 ; 3,6 ; 2 et 1,3 $mS.cm^{-1}$ pour les lits fixes de 0,2 ; 0,125 ; 0,1 ; 0,08 ; 0,063 ; 0,04 mm de granulométrie. En considérant le taux d'adsorption élevé en termes de la CE et qui est de 90 %, on peut déduire que le choix du SAM et le choix du matériau qui est de nature fine favorisent le traitement de l'effluent de la tannerie et la rétention de la charge minérale. Dans une étude réalisée en 2019, ils ont trouvé que durant l'adsorption des eaux usées de la tannerie sur des déchets de thé, la conductivité électrique été réduite à 52,4 % seulement (Nigam et al., 2019).

II.2.3.2. Effet sur l'acidité ou pH

Le pH mesuré en fonction de la taille des particules, et après chaque cycle de traitement sur le SAM est illustré sur **Figure 52** (b). Les pH moyens des différents effluents traités étaient respectivement de 8,45 ; 8,66 ; 8,69 ; 8,75 ; 8,77 et 8,8 pour les lits ayant des tailles de particules de 0,2 ; 0,125 ; 0,1 ; 0,08 ; 0,063 et 0,04 mm. Le pH mesuré a augmenté avec la diminution de la taille des particules ; cette augmentation peut être attribuée à l'accroissement du degré d'alcalinité des CV ou encore à l'adsorption des anions présents dans l'effluent. Cela a été observé également dans une étude utilisant des CV et de la poussière de brique rouge pour la récupération du chrome des eaux usées de tannerie par la méthode d'adsorption. Cette étude a indiqué aussi que les valeurs de pH ont subi une augmentation après traitement (Rehman et al., 2017).

II.2.3.3. Effet sur la DCO

L'intérêt de coupler plusieurs systèmes adsorbeurs à CV pour l'abattement de la DCO et les résultats obtenus sont présentés sur la **Figure 52** (c). Celle-ci montre que, lors du traitement de l'effluent de la tannerie par plusieurs cycles d'adsorption, la concentration de la DCO est presque totalement éliminée. Lors de l'adsorption, on remarque qu'il y a une nette différence entre les valeurs de la DCO obtenues après chaque cycle et que l'élimination de ce paramètre est plus rapide. En effet, le TAB final est de 98,9 % et la concentration obtenue à la sortie du système et qui est de 167 mg d'O_2.L^{-1} présente une valeur très proche de celle fixée par les normes de rejets marocaines. Le TAB de la DCO dans cette étude présente une valeur proche de celle trouvée par Mustapha et al., (2020) qui ont travaillé sur des nano-adsorbants du kaolin/ZnO pour le traitement des eaux usées de tannerie par adsorption discontinue (Mustapha et al., 2020).

II.2.3.4. Effet sur l'absorbance

La décoloration de l'effluent de la tannerie sur un SAM de différentes granulométries est représentée sur la **Figure 52** (d). L'échantillon d'eaux usées à traiter présente normalement une coloration bleu foncé et difficile à éliminer. Mais, avec notre système d'adsorption, la coloration a totalement disparu après trois cycles de traitement seulement, et le rendement de décoloration a atteint 100 %. Le taux de l'absorbance a subi une diminution au fur et à mesure avec la diminution de la granulométrie, et les valeurs obtenues sont respectivement de l'ordre de 0, 246 ; 0,076 et 0,006 pour les lits qui ont une granulométrie de 0,2 ; 0,125 ; 0,1 et de 0 pour les adsorbeurs de 0,08 ; 0,063 et 0,04 mm de granulométrie. Ces résultats sont bien en accord avec ceux trouvés par Tahar et al., (2020) qui ont montré que la taille des particules de l'adsorbant et surtout sa surface spécifique constitue des paramètres agissant fortement sur le rendement de décoloration de l'effluent de levurerie (Tahar et al., 2004).

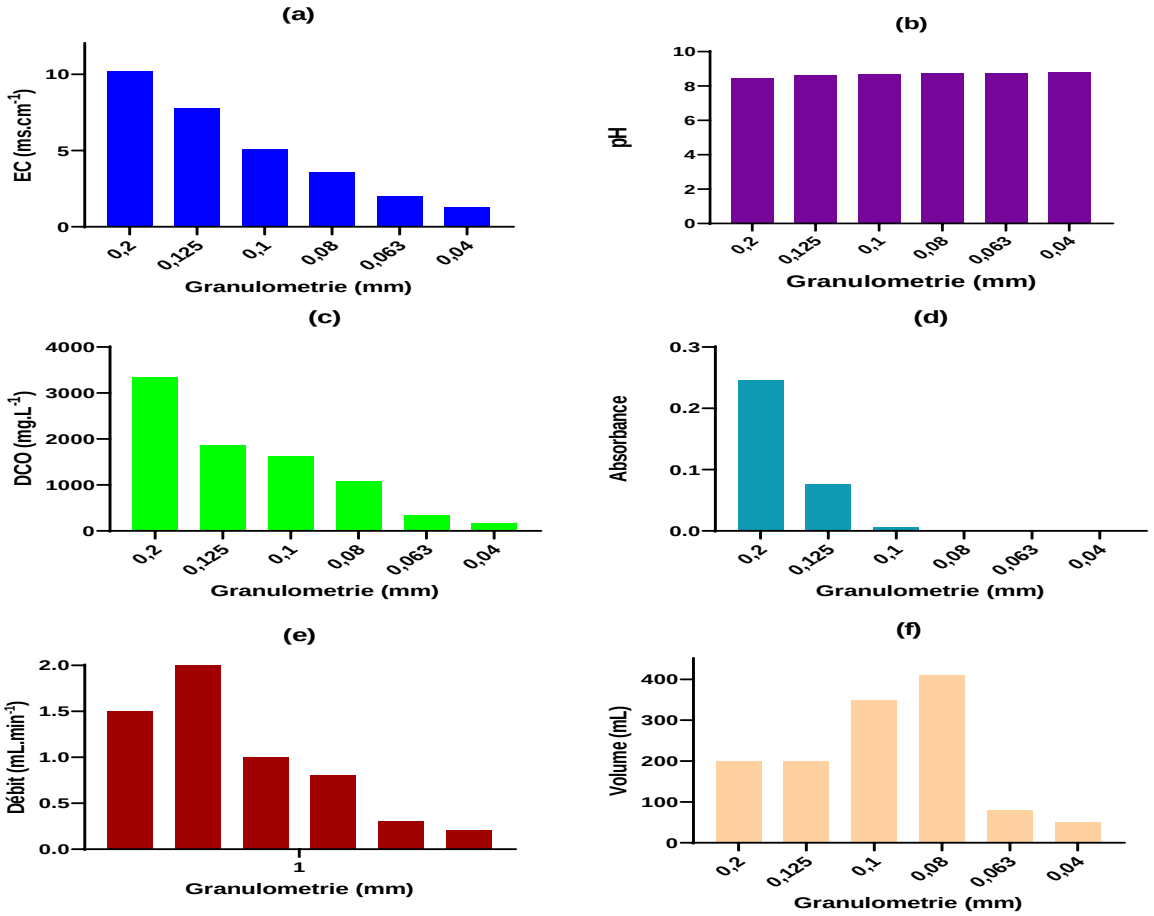


Figure 52. Paramètres mesurés à la sortie de chaque colonne à cendres volantes.

II.2.3.5. Effet sur le débit

La **Figure 52** (e) illustre la variation des débits de sortie de l'effluent percolé dans les six colonnes de CV à granulométrie descendante. Les résultats montrent que la présence de macropores ou de canaux dans les lits adsorbants entraîne un déplacement important et plus rapide de l'effluent. Comme indiqué sur les histogrammes de la **Figure 52**, le débit diminue avec la diminution de la granulométrie à partir du deuxième cycle d'adsorption et les valeurs trouvées sont respectivement de 2 ; 1 ; 0,8 ; 0,3 et 0,2 $mL.min^{-1}$ pour les lits de 0,125 ; 0,1 0,08 ; 0,063 et 0,04 mm de granulométrie. En effet, pour le lit de 0,2 mm, cette règle ne peut être prise en compte ; mais cela est principalement causé par l'écoulement saturé et fortement chargé en MES. Autrement dit, quoique la taille des grains d'un milieu poreux soit un facteur important qui régit le débit de percolation, l'adsorption devient un mécanisme d'élimination important lorsque la taille moyenne des polluants est inférieure aux grains qui composent le matériau poreux. Ces résultats concordent parfaitement avec l'étude de Aissaoui et al., (2017) qui ont montré que l'adsorption du plomb est influencée par la matière organique (Aissaoui et al., 2017).

II.2.3.6. Effet sur le volume

L'effet de la diminution de la granulométrie des CV sur le volume traité est représenté sur la **Figure 52** (f). Normalement, du fait que le débit des deux lits adsorbant de 0,2 et 0,125 est le plus élevé on doit remarquer une augmentation significative des volumes traités. Par contre, ces derniers présentent les plus faibles valeurs qui sont de 200 mL pour chaque lit. Cela s'explique par des changements dans les propriétés hydrauliques de la partie supérieure des lits adsorbants ; c'est-à-dire, que le processus de colmatage causé par l'accumulation de matériaux solides entre les médias poreux ou sur leur surface provoque une rupture précoce. En revanche, la récupération de volumes importants à la sortie des lits de 0,1 et 0,08 et qui sont respectivement de 350 et 410 mL, peut être expliquée par l'absence de MES qui causent le colmatage et entraînent un dysfonctionnement hydraulique. En ce qui concerne les lits constitués de particules de petite taille de 0,063 et de 0,04, les volumes traités redeviennent encore plus faibles, et qui sont respectivement de 80 et 50 mL. En effet, ces derniers exposent une plus grande surface par rapport aux particules grossières, fournissant ainsi plus de sites d'adhésion et comportant moins de macropores ou de canaux ; ce qui aboutit à l'amélioration de la qualité de l'adsorption et augmente de faveur le taux d'échange et le temps de séjour. Ceci aboutit à l'exploitation de toute la surface particulaire et provoque une saturation ; d'où, la diminution du volume traité ; on parle alors d'une adsorption qualitative. Les études ont montré que le raccourcissement du temps de séjour empêche la propagation correcte des colorants dans les pores ; par conséquent, l'épuisement s'est produit tôt (Jain et al., 2020)(Khadhri et al., 2019).

II.2.3.7. Évaluation de la qualité physico-chimique de TEM traité sur le système à adsorbeurs multiple à base de CV

D'après le **Tableau 23**, nous constatons que les teneurs en CE, MES, DBO5, DCO, NH_4^+, DO, NO_3^-, NO_2^-, et en PO_4^{3-} ont subissent une forte diminution, les TAB relatifs à ces derniers sont très proches de 100 %, et ce, grâce à la performance du SAM à base de CV qui présente la meilleure performance. Le TAB SO_4^{2-} est celui qui indique le faible pourcentage par rapport aux autres paramètres mais, on remarque d'une façon particulière que le pourcentage d'élimination de ce paramètre présente une valeur appréciable quant au SAU à CV. Par conséquent, il est important de souligner que le SAM constitue une approche prometteuse, capable de générer un effluent final qui respectent les normes de rejets nationales.

Tableau 23. Qualité physico-chimique de TEM traité sur le système à adsorbeurs multiple à base de CV.

Paramètres	Avant traitement	Après traitement	Taux d'abattement (%)	Normes des rejets marocaines
pH	7,5	8,87		5,5-9,5
CE (mS.cm^{-1})	20,86	2	90,41	2,7
MES (mg.L^{-1})	5667,5	0	100	100
DBO5 (mg O_2.L^{-1})	1695,675	51	96,99	100
DCO (mg O_2.L^{-1})	29713,5075	277	99,06	500
NH_4^+ (mg.L^{-1})	104,465	0,019	99,98	–
NO_3^- (mg.L^{-1})	51,275	0,487	99,05	–
NO_2- (mg.L^{-1})	7,05	0,115	98,36	–
SO_4^{2-} (mg.L^{-1})	5687,475	219,16	96,14	600
PO_4^{3-} (mg.L^{-1})	3,71	2,42	34,77	15
Do	19,23	0	100	–

Conclusion

Les différents résultats de la caractérisation des trois matériaux adsorbants avant saturation nous a permet de distinguer la composition et la morphologie spécifique de chacun. Ils ont permis de dire aussi que les SM et le CM se caractérisent par leur forme poreuse et cristalline riche en quartz et en calcite, alors que les CV présentent des gaines ayant une structure sphérique, notamment, riche en quartz en calcite et en mullite présente une surface spécifique plus importante par rapport au sable. Le caractère basique des biomasse utilisés a été confirmé par le calcule de leur point isoélectrique. La caractérisation des matériaux saturés indique la rétention de certaines molécules de l'effluent comme le Soufre, le Chrome, l'Azote et le chlore et le phosphore.

Les résultats de l'optimisation des SAU, ont montrés qu'une diminution de la granulométrie et du débit de soutirage et une augmentation de la hauteur des lis adsorbants permettent d'éliminer presque 100 % de la forte pigmentation qui caractérise TEM, et ce, pour les trois types d'adsorbants.

En outre l'utilisation d'un SAM à permet l'amélioration de la qualité générale de TEM. Contrairement au SAU qui agit surtout pour éliminer la coloration, le SAM permet l'obtention d'un effluent dont la valeur des polluants rapproche davantage aux normes de rejet nationales.

Chapitre 3 : Coagulation floculation

Chapitre 3 : Coagulation floculation

Introduction

Dans ce chapitre, nous avons présenté les caractéristiques physiques, chimiques et morphologiques des biomatériaux utilisés dans le processus de la coagulation-floculation. Nous avons montré par la suite l'efficacité des systèmes de CF pour le traitement de l'effluent composite de la tannerie. Mais ceci a été réalisé suite à un lot d'expériences permettant l'optimisation des conditions opérationnelles.

I. Caractérisation physico-chimique des agents coagulants et du floculant

I.1. Parkinsonia aculeata

I.1.1. Diffraction des rayons X de *Parkinsonia aculeata*

L'évaluation de la présence de phases cristallines dans le coagulant naturel par la technique de diffraction des rayons X (DRX) est illustrée sur la **Figure 53**. Le diagramme DRX des graines broyées de l'espèce *Parkinsonia aculeata* (PA) montre des signaux non résolus, probablement associée à la diffraction d'une matrice complexe, composée d'une grande variété de substances de molécules complexes. Le résultat obtenu indique également une présence de la phase cristalline, des pics spécifiques et met en évidence le caractère amorphe partiellement cristallin de l'échantillon. Ces résultats sont similaires à ceux obtenus par d'autres chercheurs, qui n'ont révélé aucun pic net indiquant la cristallinité des copolymères greffés de polysaccharides dans le schéma d'analyse DRX (Chandan and Karmakar, 2020). Des chercheurs ont caractérisé les graines de *Moringa oleifera* par DRX et ont montré que la composition chimique riche en lipides et en protéines est à l'origine des halos amorphes (Araujo et al., 2013).

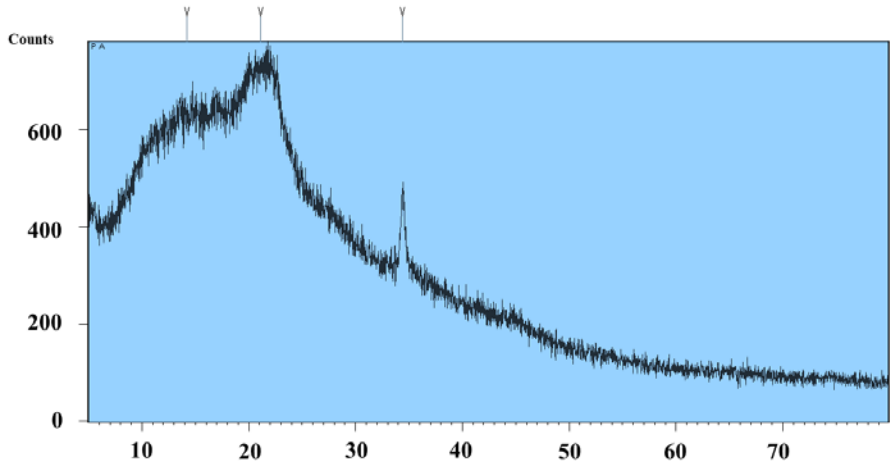


Figure 53. Analyse diffractométrique de la poudre de *Parkinsonia aculeata* (PA) par DRX.

I.1.2. Analyse par Spectroscopie infrarouge *Parkinsonia aculeata*

Le spectre IRTF de la plante Pa est illustré sur la **Figure 54**. Les résultats montrent une bande large et intense à 3310,20 cm^{-1}, qui peut être associée aux groupes OH (Nunell et al., 2016). Les petites bandes superposées à 2926,05 et 2855,06 cm^{-1} caractérisent l'étirement asymétrique de C-H

aliphatique (Nunell et al., 2016). La présence des fonctions ester, lactones ou groupes carboxylés est confirmée par le pic intense, enregistré autour de 1743,21 cm^{-1} et associé à l'étirement C=O (Nunell et al., 2016)(Araujo et al., 2013). Les bandes infrarouges situées à 1653,79 et à 1546,47 peuvent être des vibrations C=C du cycle aromatique (Nunell et al., 2016; Puziy and Poddubnaya, 2002), tandis que les pics observés entre 1300 1000 cm^{-1} conviennent à la vibration d'étirement C-O et valident la présence des alcools, des acides, des dérivés phénoliques et des éthers (Nunell et al., 2016; Larios et al., 2020). Finalement les deux pics à 1401,75 et 618.91 cm^{-1} qui correspondent à l'oscillation du groupement CH_2 et CH_3, pourraient être liées aux lipides neutres, aux protéines et aux hydrates de carbone (Nunell et al., 2016) **Tableau 24**. Les résultats obtenus sont en corrélation partielle avec de nombreux autres travaux rapportés dans la littérature (Puziy and Poddubnaya, 2002)(Araujo et al., 2013)(Larios et al., 2020), et ils sont en corrélation totale avec l'étude de Nunell et al., 2016 qui ont caractérisé le charbon actif obtenu à partir du bois de Parkinsonia aculeata (Nunell et al., 2016).

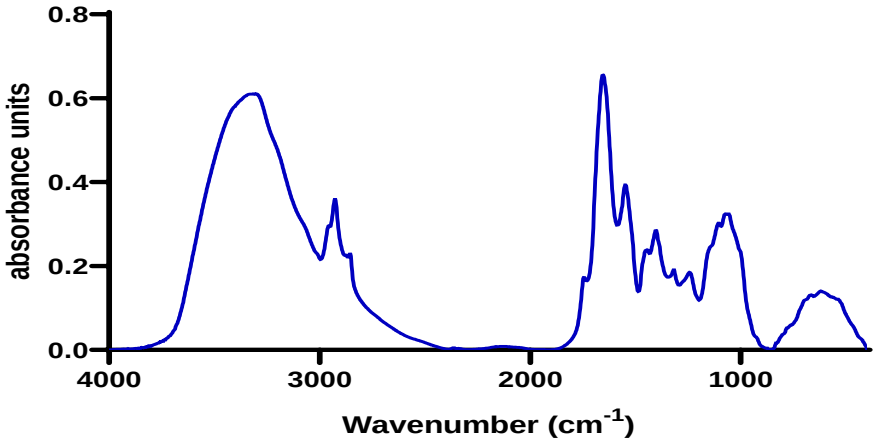


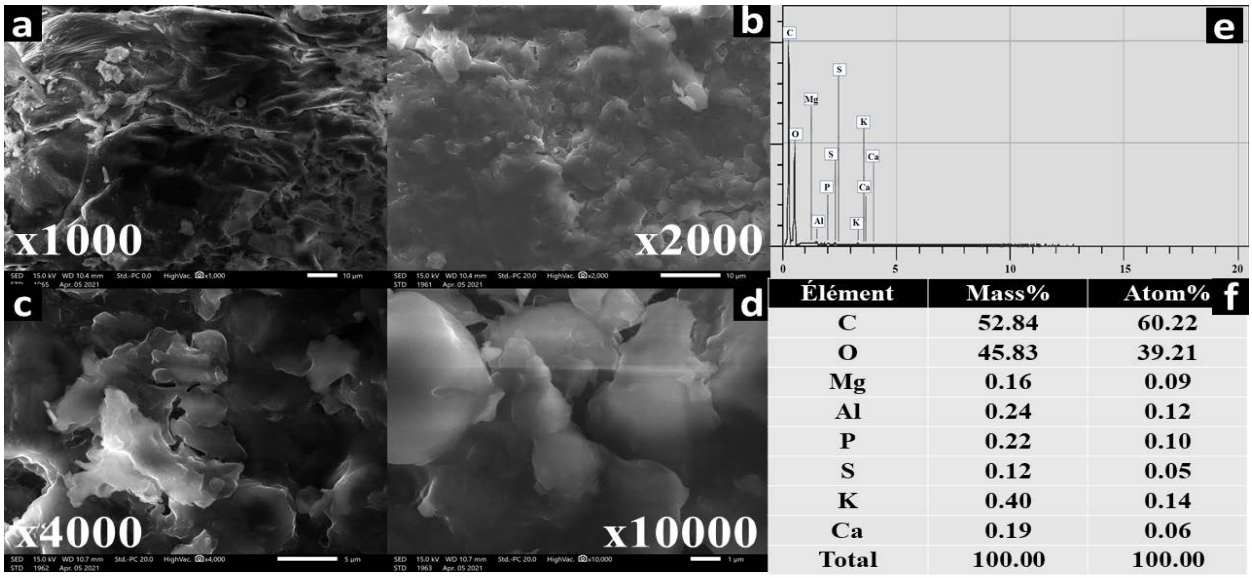
Figure 54. Spectre infrarouge de la poudre de *Parkinsonisa aculeata.*

Tableau 24. Bandes infrarouges de *Parkinsonia aculeata* (PA) et leurs attributions**.**

Position (cm^{-1})	**Attributions**	**Références**
3310	Vibration de l'élongation du groupement OH	(Nunell et al., 2016)
2926	Vibration asymétriques C-H	(Nunell et al., 2016)
2855	Vibration asymétriques C-H	(Nunell et al., 2016)
1743	Vibration d'élongation ester C=O Ou de la liaison carboxylique libre	(Nunell et al., 2016)(Araujo et al., 2013)
1653	Déformation de l'eau	(Puziy and Poddubnaya, 2002) (Nunell et al., 2016)
1546	Vibration d'étirement C=C	(Puziy and Poddubnaya, 2002) (Nunell et al., 2016)
1401	Vibration de déformation CH_2	(Nunell et al., 2016)
1317	Déformation C-H cristalline de la cellulose amorphe	(Larios et al., 2020) (Nunell et al., 2016)
1241	Vibration C-O-C pyranose de l'hemicellulose	(Larios et al., 2020) (Nunell et al., 2016)
1057	Vibration de la liaison C-O	(Larios et al., 2020) (Nunell et al., 2016)
618	Déformation du groupement O–H	(Nunell et al., 2016)

I.1.3. Microscopie électronique à balayage couplé à l'EDX de *Parkinsonia aculeata*

L'analyse MEB de la poudre obtenue à partir des graines de PA séchée, est représentée sur la **Figure 55**. La morphologie de ce matériau révèle la distribution de structures irrégulières et de tailles différentes dans une matrice hétérogène et relativement poreuse. On remarque aussi l'existence de plusieurs couches générant de nombreux espaces et développant des pores fins. La composition élémentaire de PA analysée par EDX **Figure 55** (e et f). D'après les résultats obtenus on peut remarquer la nature hautement carbonée de ce biopolymère. En effet, le carbone constitue l'élément majeur qui présente 52,82% de la masse totale ; l'oxygène est le deuxième élément dominant avec un pourcentage massique de 45,83 %. Les autres éléments inorganiques, à savoir, le K, Al, P, Ca, Mg et S sont présents, mais à l'état de traces. Les images de la micrographie de surface des graines de PA ne présentent aucune similitude avec le charbon actif de la même plante caractérisée par Nunell et al., 2016. Cela est peut-être dû à l'effet de l'activation qui a contribué à l'augmentation de la porosité relative à la matrice, comme il peut être dû à l'utilisation d'une partie différente de la plante autre que les graines (Nunell et al., 2016). En revanche, l'étude de Araújo et al., 2010 montre une ressemblance entre la topographie de *Moringa oliéfera* et *Parkinsonia aculeata*. Ceci peut être expliqué par le fait que ces deux plantes qui appartiennent à la famille des *Fabaceae* présentent une composition chimique analogue (Araújo et al., 2010).



Élément	Mass%	Atom%
C	52.84	60.22
O	45.83	39.21
Mg	0.16	0.09
Al	0.24	0.12
P	0.22	0.10
S	0.12	0.05
K	0.40	0.14
Ca	0.19	0.06
Total	100.00	100.00

Figure 55. Examen morphologique de *Parkinsonia aculeata* (PA) par MEB-EDX.

I.1.4. Teneur en éléments traces métalliques dans la poudre de *Parkinsonia aculeata*

Les minéraux déterminés par ICP-AES dans la poudre de PA sont présentés dans le **Tableau 25**. Les résultats révèlent la présence de minéraux essentiels en quantités significatives comme K, Na, Ca, P et Mg. La concentration de ces éléments varie généralement entre 13 et 54 mg. L^{-1} avec une prédominance du potassium. La teneur en Ag, Al, As, B, Be, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mo, Ni, Pb, Sb, Se et Zn est inférieure à 1 mg. L^{-1}, tandis que la concentration de Si présente une valeur de 1,69 mg. L^{-1}.

Tableau 25. Composition de *Parkinsonia aculeata* (PA) en éléments traces métalliques.

[ETM]	PA	[ETM]	PA
Ag (mg.L^{-1})	< 0,01	**Fe (mg.L^{-1})**	0,4992
Al (mg.L^{-1})	0,1284	**K (mg.L^{-1})**	54,095
As (mg.L^{-1})	< 0,01	**Mg (mg.L^{-1})**	13,501
B (mg.L^{-1})	0,1031	**Mo (mg.L^{-1})**	0,0702
Ba (mg.L^{-1})	0,0132	**Na (mg.L^{-1})**	30,791
Be (mg.L^{-1})	< 0,01	**Ni (mg.L^{-1})**	0,0186
Bi (mg.L^{-1})	< 0,01	**P (mg.L^{-1})**	17,187
Ca (mg.L^{-1})	29,280	**Pb (mg.L^{-1})**	0,0130
Cd (mg.L^{-1})	< 0,01	**Sb (mg.L^{-1})**	0,0328
Co (mg.L^{-1})	< 0,01	**Se (mg.L^{-1})**	0,0577
Cr (mg.L^{-1})	< 0,01	**Si (mg.L^{-1})**	1,6935
Cu (mg.L^{-1})	0,0604	**Zn (mg.L^{-1})**	0,4773

I.2. Trigonelle fenugrec (FN)

I.2.1. Diffraction des rayons X de *Trigonelle fenugrec*

Les caractéristiques cristallines des graines broyées du FN, obtenues à l'aide de la DRX sont illustrées à la **Figure 56**. Les résultats ne révèlent aucun pic de diffraction dans le diagramme DRX, étant donné que la nature cristalline d'un matériau est proportionnelle à la netteté des pics ; autrement dit, lorsque les pics caractéristiques sont plus nets et distinctifs, le matériau peut être classé comme cristallin. En revanche, la présence d'un halo amorphe signifie que la matrice caractérisée est de nature amorphe. En effet, Hussein et al., 2018 ont rapporté que les graines de FN constituent une source riche en fibres et en protéines qui présentent 48 et 26 % de leur composition chimique. Ceci peut justifier la nature amorphe de ce polymère (Hussein et al., 2018). L'étude relative à la synthèse des nanoparticules d'oxyde de cobalt, utilisant l'extrait éthanoïque de FN a montré que la nature de la cristallinité de ces derniers est proportionnelle à la netteté du pic et que les NPs amorphes ne présentent aucun pic de diffraction sur le diagrammes XRD (Akhlaghi et al., 2020). Par ailleurs, les résultats qu'on a trouvés sont différents de ceux obtenus par des chercheurs qui ont identifié une plus grande intensité suggérant un grand degré de cristallinité dans la composition du galactomannane extrait du fenugrec (Rashid et al., 2017).

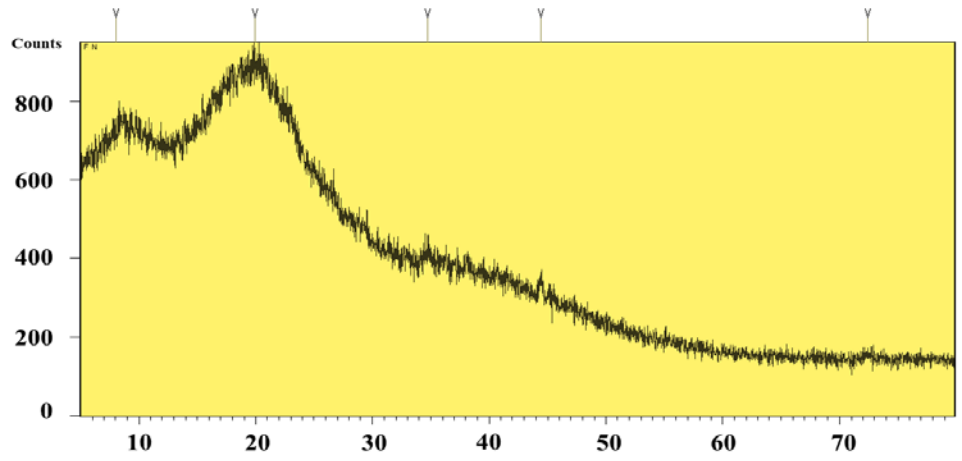


Figure 56. Analyse diffractométrique de la poudre de *Trigonelle fenugrec* par DRX.

I.2.2. Analyse par Spectroscopie infrarouge de *Trigonelle fenugrec*

La détermination simultanée des composants organiques, y compris les liaisons chimiques caractéristiques du FN par IRTF est illustré sur la **Figure 57** et le **Tableau 26**. Le spectre infrarouge obtenu révèle la présence de plusieurs bandes d'adsorption indiquant la nature complexe des molécules caractérisées. En outre, l'analyse du spectre permet l'identification d'une large bande d'absorption à 3302 cm^{-1}. Celle-ci, confirme l'existence du groupement hydroxyle (-OH) lié aux phénols et aux carbohydrates (Rashid et al., 2017). Les pics intenses à 2854-2926 cm^{-1} sont reliables aux vibrations d'élongation C-H caractéristique des glucosides (Dhull et al., 2020). Les pics situés à 1745 ; 1241 et 1073 cm^{-1} sont des groupes carboxyliques de liaison éther caractéristique des polysaccharides (Akbari et al., 2021). Les spectres à des fréquences de 1600-1500 cm^{-1} confirme la présence des galactoprotéines aliphatiques et aromatiques et des acides aminés dans les échantillons du FN (Akbari et al., 2021) (Sui Kim et al., 2020), les bandes prononcées à 1454 ; 1399 et à 670 sont attribués à la vibration de liaison des groupes méthyles et la vibration de cisaillement de C-H des liaisons glycosidiques (Akhlaghi et al., 2020) (Chandan and Karmakar, 2020) (Sui Kim et al., 2020). Les résultats obtenus présentent une grande similarité avec les données de Sui et al., 2020, qui ont expliqué que les vibrations attribuées aux liaisons C-O et C=O, et O-H indiquent la présence des hydrocarbures, des protéines et des lipides dans la composition du FN (Sui Kim et al., 2020).

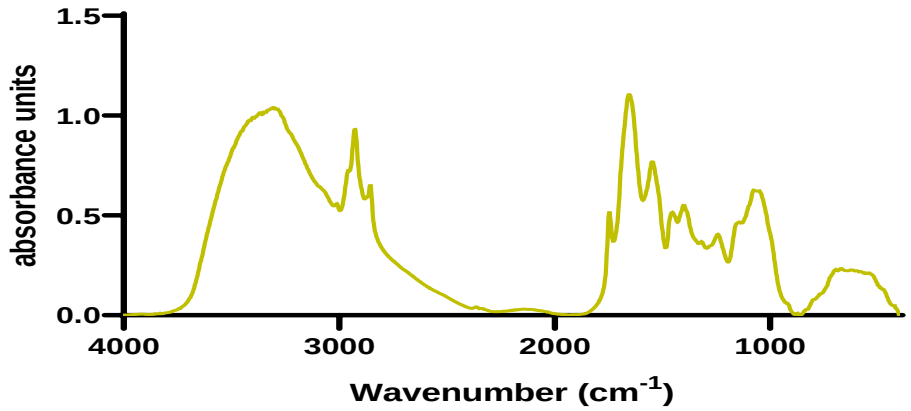


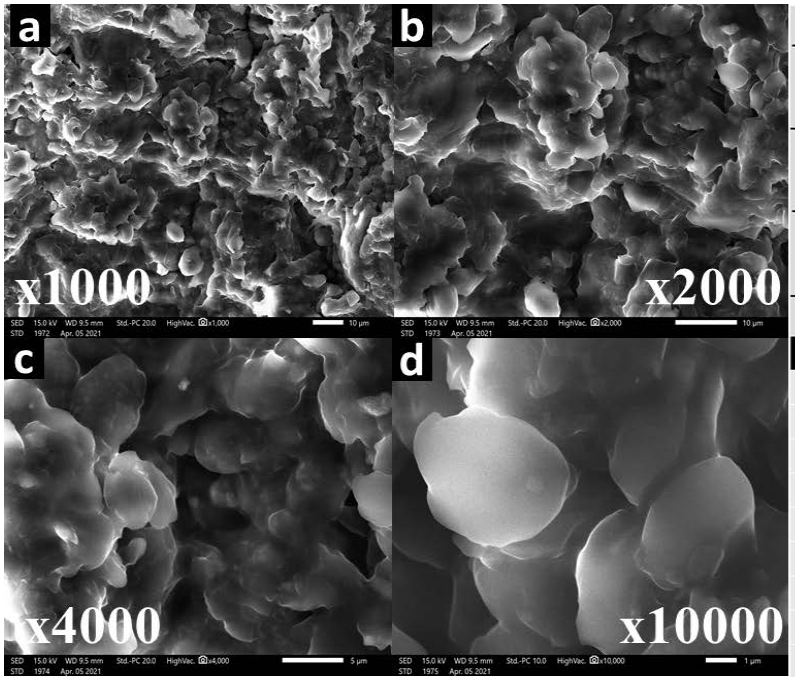
Figure 57. Spectre infrarouge la poudre de *Trigonelle fenugrec (FN).*

Tableau 26. Bandes infrarouges de *Trigonelle fenugrec* (FN) et leurs attributions**.**

Position (cm^{-1})	Attributions	Références
3302	Vibration de l'élongation du groupement OH	(Rashid et al., 2017)
2926	Déformation asymétrique de CH_2 et CH_3	(Dhull et al., 2020)
2854	Vibration de la déformation symétriques CH_2	(Dhull et al., 2020)
1745	Vibration du groupe C=O dans l'ester de l'hemicellulose	(Akbari et al., 2021)
1654	Vibration de la déformation de H_2O du groupe amide	(Sui Kim et al., 2020)
1544	Déformation de la liaison (N-H)	(Akbari et al., 2021)
1454	Vibration d'étirement CH_2 et déformation asymérique CH_3 de l'hemicellulose	(Akhlaghi et al., 2020)
1399	Vibration de déformation de liaison des groupes méthyles aliphatiques.	(Akbari et al., 2021)(Chandan and Karmakar, 2020)
1241	Vibration d'étirement de C-O et déformation C-O-C de l'ester (hemicellulose)	(Akbari et al., 2021)
1073	Vibration d'élongation C-O	(Akbari et al., 2019) (Deng et al., 2020) (D. Liu et al., 2021)
898	Déformation C-O-C le la liaison glycosodoque β-(1,4)	
670	Déformation du groupement O–H	(Akhlaghi et al., 2020)

I.2.3. Microscopie électronique à balayage couplée à l'EDX de *Trigonelle fenugrec*

La structure de surface de la poudre de FN examinée par MEB est présentée dans la **Figure 58**. Les images (a et b) qui illustrent respectivement les grossissements de 1000 et 2000x montrent que la micrographie de cet échantillon est composée de plusieurs couches à aspect fibreux et irrégulier, avec la présence de cavités distinctes qui augmentent sa surface interne. Cette microstructure de surface a été probablement développée grâce à l'hétérogénéité du matériau. Pour les grossissements de 4000 et 10000, l'apparence structurelle des graines donne l'intuition d'une topographie lisse et lumineuse, avec une composition plus ou moins homogène. Le spectre EDX qui permet l'évaluation quantitative des minéraux et des éléments caractéristiques de l'échantillon sont regroupés sur la **Figure 58** (e et f). À partir des résultats obtenus, nous avons découvert que le spectre EDX, présente une distribution élémentaire non cohérente, caractérisée par la dominance du carbone avec un pourcentage massique de 61, 39%, suivi de l'oxygène qui présente 36,12 % de la masse totale. Les autres éléments tels que K, P, Al, Si, Ca et S ne sont que des minéraux traces qui présentent des pourcentages massiques inférieures à 1 %. Les résultats de la micrographie MEB de notre échantillon sont très proches de ceux obtenus par Sui et al., 2020, qui ont trouvé également que la poudre de FN se caractérise par une structure fibreuse, irrégulière et poreuse (Sui Kim et al., 2020). Ces résultats présentent aussi une grande similarité avec la microstructure de la galactomanne extraite du FN (Rashid et al., 2017). A l'encontre de à notre étude Sui et al., 2020 ont détecté la présence de l'azote dans le spectre EDX de la fenugrec avec un pourcentage massique de 6% (Sui Kim et al., 2020).



f

Élément	Mass%	Atom%
C	61.39	68.66
O	36.12	30.32
Al	0.40	0.20
Si	0.35	0.17
P	0.45	0.19
S	0.22	0.09
K	0.77	0.26
Ca	0.29	0.10
Total	100.00	100.00

Figure 58. Examen morphologique *Trigonelle fenugrec* (FN) par MEB-EDX.

1.2.4. Teneur en éléments traces métalliques dans la poudre de *Trigonelle fenugrec*

La teneur en minéraux dans FN analysé par ICP-AES et après une digestion acide est illustrée dans le **Tableau 27**. Les résultats montrent une composition hétérogène caractérisée par la présence des minéraux non métalliques, comme le phosphore et des éléments métalliques comme le chrome et le cuivre. Il s'avère que la concentration du potassium est la plus élevée avec une valeur de 50,95 $mg.L^{-1}$, suivie du sodium, du calcium, du phosphore et du magnésium avec des teneurs respectives de 30,33 ; 22,92 ; 16,94 et 11, 14 $mg.L^{-1}$. Les résultats de l'analyse par ICP-AES confirment la validité des données obtenues par EDX, en ce qui concerne la composition élémentaire. En effet, les principaux minéraux ont été détectés par les deux techniques. Parallèlement à notre étude, la caractérisation de la fenugrec par Karaboduk et al., 2017 a montré que cette plante se caractérise par la dominance du potassium et du sodium (Karaboduk et al., 2017).

Tableau 27. Composition de *Trigonelle fenugrec* (FN) en éléments traces métalliques.

[ETM]	FN	[ETM]	FN
Ag ($mg.L^{-1}$)	< 0,01	**Fe ($mg.L^{-1}$)**	0,5234
Al ($mg.L^{-1}$)	0,5292	**K ($mg.L^{-1}$)**	50,950
As ($mg.L^{-1}$)	< 0,01	**Mg ($mg.L^{-1}$)**	11,143
B ($mg.L^{-1}$)	0,0972	**Mo ($mg.L^{-1}$)**	0,0703
Ba ($mg.L^{-1}$)	0,0114	**Na ($mg.L^{-1}$)**	30,330
Be ($mg.L^{-1}$)	< 0,01	**Ni ($mg.L^{-1}$)**	< 0,01
Bi ($mg.L^{-1}$)	< 0,01	**P ($mg.L^{-1}$)**	16,942
Ca ($mg.L^{-1}$)	22,928	**Pb ($mg.L^{-1}$)**	0,0177
Cd ($mg.L^{-1}$)	< 0,01	**Sb ($mg.L^{-1}$)**	0,0389
Co ($mg.L^{-1}$)	< 0,01	**Se ($mg.L^{-1}$)**	0,0569
Cr ($mg.L^{-1}$)	0,1247	**Si ($mg.L^{-1}$)**	1,6065
Cu ($mg.L^{-1}$)	0,0814	**Zn ($mg.L^{-1}$)**	0,4583

I.3. Hibiscus esculentus

I.3.1. Diffraction des rayons X d'*Hibiscus esculentus* (HE)

Les résultats de l'exposition de la poudre de HE brut à la diffraction des rayons X sont représentés sur la **Figure 59**. L'analyse du diffractogramme de ce polymère aboutit à la visualisation d'une large bande qui présente l'allure d'une bosse et qui montre la nature partiellement amorphe de l'agent floculant utilisé dans cette étude. En outre, aucun pic net n'a été observé dans le diffractogramme des rayons X ; l'amorphisme de l'échantillon résulte d'un désordre dans la structure constituante riche en polysaccharides. Ces résultats sont en accord avec ceux d'autres chercheurs qui ont remarqué une large distribution des pics dans le spectre de diffraction des rayons X indiquant la nature amorphe du gombo (Ghori et al., 2017). Zaharuddin et al., 2014 ont rapporté que la nature amorphe de HE est due à la distribution aléatoire des atomes (Zaharuddin et al., 2014). dans une autre étude ils ont corrélé l'amorphisme du gombo et l'absence des pics aigus (Khizer et al., 2020).

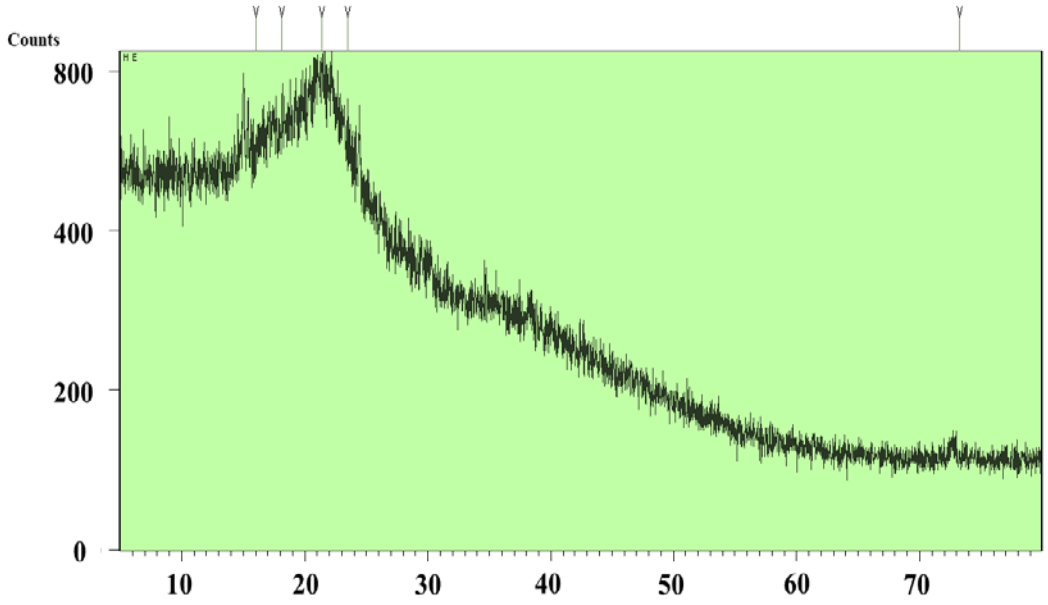


Figure 59. Analyse diffractométrique de la poudre de *Hibiscus esculentus* par DRX.

1.3.2. Analyse par Spectroscopie infrarouge de la poudre d'*Hibiscus esculentus*

La **Figure 60** montre le spectre IRTF de la poudre de HE dans la gamme 4000-400 cm^{-1}. L'existence d'une large bande intense à 3382,02 cm^{-1} est associée la vibration d'étirement des groupes O-H liés aux sucres aromatiques et confirme les caractéristiques hydrophiles du polysaccharide (Ghori et al., 2017) (Murtaza et al., 2021). Des bandes spectrales du galactose et le rhamnose ont été détectés par la vibration d'étirement C-H à 2924 et la bande située à 2360 est caravtéristique de la déformation asymétrique de O=C=O (Sinha et al., 2015) (Brar and Kaur, 2018). La bande située à 1632 cm^{-1} est caractéristique du groupe peptide des protéines régies par les vibrations d'étirement de la double liaison C=O et de la déformation de H_2O (N. Sharma et al., 2018). La bande d'adsorption à 1401 correspond à la déformation C-H des polysaccharides (Patra et al., 2020). Les squelettes des composés aromatiques du galactose, du rhamnose et de l'acide galacturonique ont été détectés par les bandes à 1053, à 1105 et à 3382 cm^{-1} attribués à la liaison d'étirement C-O (Olawuyi and Lee,

2021) **Tableau 28**. Des chercheurs ont signalé que la présence du groupes carbonyle C-O et hydroxyle, montrent que la structure chimique HE est constituée principalement des molécules d'hydrate de carbone confirmés par l'empreinte distale C-O à 1053 cm^{-1}, et considérés comme squelette fondamental du polymère (Ghori et al., 2017).

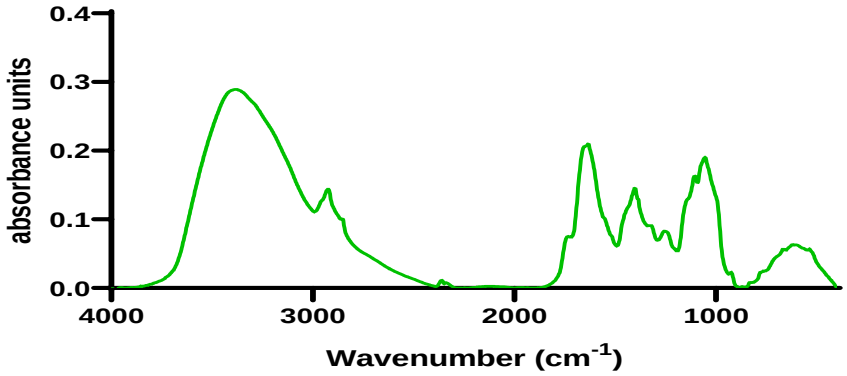


Figure 60. Spectre infrarouge la poudre d'*Hibiscus esculentus.*

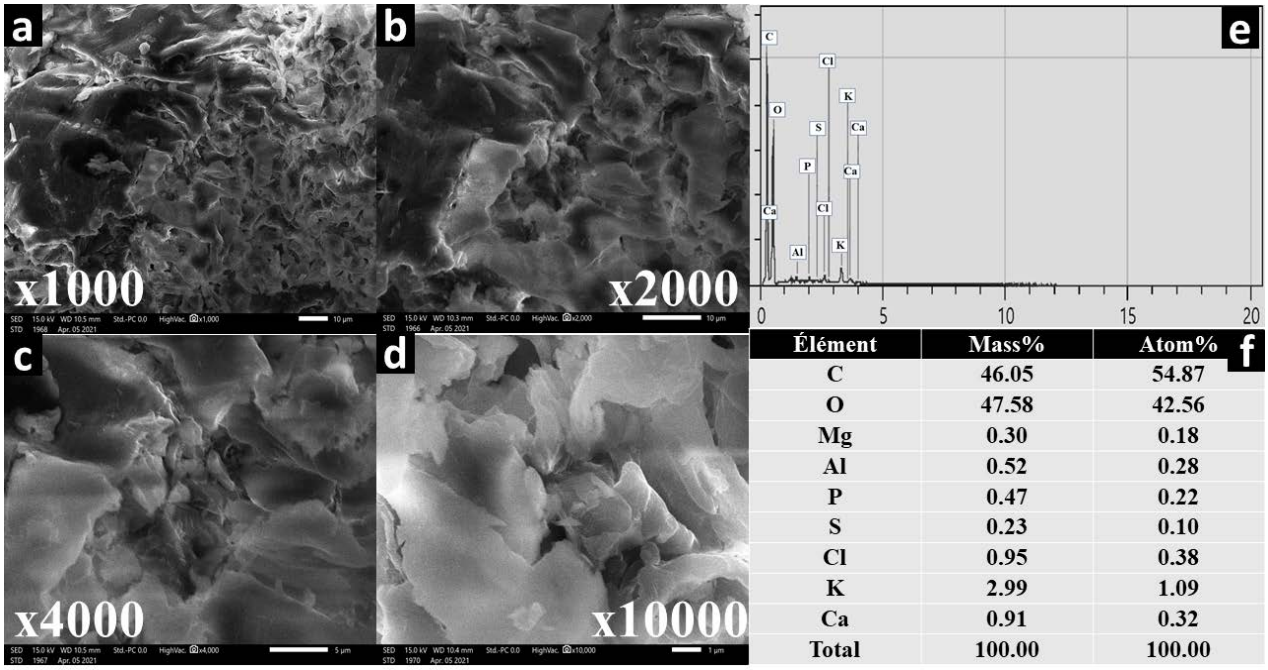
Tableau 28. Bandes infrarouges d'*Hibiscus esculentus* (HE) et leurs attributions**.**

Position (cm^{-1})	Attributions	Références
3382	Vibration de l'élongation du groupement OH	(Ghori et al., 2017) (Murtaza et al., 2021)
2924	Vibrations d'élongation asymétriques C-H	(Sinha et al., 2015) (Brar and Kaur, 2018)
2360	Vibrations de la déformation asymétriques de CO_2	(Sinha et al., 2015) (Brar and Kaur, 2018)
1632	Etirement de la déformation de H_2O	(N. Sharma et al., 2018)
1401	Vibration de la déformation C-H	(Patra et al., 2020)
1254	Vibration d'élongation de C-O	(Ghori et al., 2017)(Olawuyi and Lee, 2021).
1105	Liaison d'élongation C-O	(Olawuyi and Lee, 2021).
1053	Vibration d'élongation C-O-H	(Olawuyi and Lee, 2021).
617	Liaison de déformation hors du plan O-H	(Olawuyi and Lee, 2021).

I. 3.3. Microscopie électronique à balayage couplé à l'EDX d'*Hibiscus esculentus*

Les observations morphologiques SEM-EDX de la poudre de HE et les caractères correspondant à sa texture sont représentés sur la **Figure 61** (a, b, c, et d). Les images obtenues à différents grossissements révèlent que la structure analysée possède un aspect dense avec la présence de plusieurs agglomérats formés de particules asymétriques de forme allongée. Les résultats montrent également que l'espace matriciel entre les particules est trop minime, ce qui est à l'origine d'une forte réticulation. La composition élémentaire analysée par spectroscopie EDX (**Figure 61** (e, f)) a indiqué que le C et O sont les éléments majoritaires dans l'échantillon ; ces deux éléments présentent respectivement les pics les plus élevés avec des pourcentages massiques de 46, 58 et 47,05 %. Les autres éléments comme K, Cl, Ca, Al, P, Mg et S présentent de faibles proportions et leurs

pourcentages massiques sont respectivement de 2,99 ; 0,95 ; 0,91 ; 0,52 ; 0,47 ; 0,30 et 0,23. Le gombo utilisé dans notre recherche présente une topographie comparable à celle d'autres chercheurs (Brar and Kaur, 2018)(Murtaza et al., 2021). L'étude de Khaskheli et al., 2017 a montré que la composition élémentaire des feuilles de HE contient un certain nombre d'éléments dont le carbone, l'oxygène, le sodium, l'aluminium et le calcium ; ces résultats concordent parfaitement avec la présente investigation (Khaskheli et al., 2017).



Élément	Mass%	Atom%
C	46.05	54.87
O	47.58	42.56
Mg	0.30	0.18
Al	0.52	0.28
P	0.47	0.22
S	0.23	0.10
Cl	0.95	0.38
K	2.99	1.09
Ca	0.91	0.32
Total	100.00	100.00

Figure 61. Examen morphologique *d'Hibiscus esculentus* (HE) par MEB-EDX.

1.3.4. Teneur en éléments traces métalliques dans la poudre d'*Hibiscus esculentus*

Les résultats du teneur en ETM dans la poudre du gombo sont répertoriés sur le **Tableau 29**. En général, le HE est plus riche en K, Ca, Na, Mg et P. Ces éléments qui ont été détectés préalablement par l'analyse EDX présentent des concentrations élevées qui varient entre 18 et 102 $mg.L^{-1}$. Certains éléments comme Si, Al et Fe présentent une concentration proche de 2 $mg.L^{-1}$, tandis que la concentration des autres minéraux tels que Ag, As, B, Be, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, Sb, Se et Zn ne dépassent pas 1 $mg.L^{-1}$. Ces résultats concordent avec l'étude qui porte sur la production du gombo sans pépins, par injection de microseringue d'acide indole 3-acétique. Dans l'étude prescrite, les teneurs les plus élevées en minéraux dans la plante non traitée ont été attribuées au potassium (K), calcium (Ca), magnésium (Mg), et au sodium (Na) et les concentrations trouvées sont respectivement de l'ordre de 92,21 ; 58,18 ; 38,65 et 6,07 mg/100 g (Hussein et al., 2018). Les résultats rapportés par une autre étude réalisée par Dave et al., 2021, sont un peu différents par rapport aux nôtres, ces chercheurs ont trouvé que le calcium constitue l'élément majeur dans les racines du gombo, suivi du potassium, du magnésium et du fer (Dave and Dave, 2021).

Tableau 29. Composition d'*Hibiscus esculentus* (HE) en éléments traces métalliques.

[ETM]	HE	[ETM]	HE
Ag (mg.L^{-1})	< 0,01	**Fe (mg.L^{-1})**	1,0136
Al (mg.L^{-1})	1,2902	**K (mg.L^{-1})**	101,70
As (mg.L^{-1})	< 0,01	**Mg (mg.L^{-1})**	21,872
B (mg.L^{-1})	0,1743	**Mo (mg.L^{-1})**	0,0692
Ba (mg.L^{-1})	0,0999	**Na (mg.L^{-1})**	24,409
Be (mg.L^{-1})	< 0,01	**Ni (mg.L^{-1})**	0,0205
Bi (mg.L^{-1})	< 0,01	**P (mg.L^{-1})**	18,514
Ca (mg.L^{-1})	72,556	**Pb (mg.L^{-1})**	0,0171
Cd (mg.L^{-1})	< 0,01	**Sb (mg.L^{-1})**	0,0333
Co (mg.L^{-1})	< 0,01	**Se (mg.L^{-1})**	0,0600
Cr (mg.L^{-1})	0,0146	**Si (mg.L^{-1})**	1,6881
Cu (mg.L^{-1})	0,2352	**Zn (mg.L^{-1})**	0,6153

II. Optimisation de la coagulation floculation

II.1. Parkinsonia aculeata

II.1.1. Effet du pH de la coagulation

Le traitement comprenant uniquement PA en tant que biocoagulant a été sélectionné pour évaluer l'effet des différents pH sur la variation de certains paramètres comme la DCO, la Do et la CE dans l'effluent composite de la tannerie. Les résultats sont présentés dans la **Figure 62**. Comme on peut le voir, l'activité du polymère extrait des graines de PA présente au pH de 2, 8, et 10 les DCO les plus faibles avec des valeurs de 3313,75, 4056,18 et 4068,30 mg d'O_2.L^{-1} respectivement. La valeur maximale de la DCO est obtenue pour le pH de 2 suivie du pH de 8. Les TAB de la DCO par PA sont respectivement de 79,34, 73,79, 69,9, 74,72 et 74,64% pour les pH de 2, 4, 6, 8 et 10. En analysant individuellement l'élimination de la Do, il a été observé que les valeurs obtenues sont très faibles par rapport à la valeur initiale qui est de 24,7 ; ce qui prouve l'efficacité de PA en tant que bio-coagulant. On observe également que ces valeurs varient d'un pH à l'autre, et elles sont respectivement de 1,57, 1,56, 2, 1,43 et 1,41 pour les pH de 2, 4, 6, 8 et 10. Les pH de 8 et 10 ont amélioré l'élimination substantielle de la Do avec des TDE maximaux respectivement de 94,25, 94,21 %. En revanche, le TDE minimal est obtenu pour le pH de 6 avec une valeur de 91,87 %. L'élimination de la charge électrique dépend également du pH initial de la coagulation. Sur la base des résultats trouvés, on remarque une faible élimination au pH fortement acide de 2 avec un TAB minimal de 26, 81, dans la gamme de pH de 4 à 8. La concentration de la CE augmente de 10,19 à 10,49 $mS.cm^{-1}$ lorsque le pH augmente. Par ailleurs, à un pH fortement basique de 10, l'élimination de ce paramètre est très appréciable avec un TAB maximal de 36,72 %. Généralement, l'élimination des trois paramètres est très différente entre les pH utilisés. L'abattement de la coloration et de la CE présente des valeurs très encourageantes à pH= 10, alors que le pH optimal pour l'élimination de la DCO est de 2. Cette valeur trop acide peut provoquer un autre type de pollution en acidifiant l'effluent traité de plus à pH= 2 on a remarqué l'apparition d'une coloration orange après une semaine de décantation de l'effluent traité. Cela est dû à l'oxydation du Chrome trivalent en chrome hexavalent, qui est extrêmement toxique et cancérigène, c'est la raison pour laquelle dans notre recherche nous avons choisis le pH de 8, qui a présenté également un TAB important en termes de la Do, de la CE et surtout en termes de la DCO. La haute performance de PA à pH acide peut être expliquée par la présence excessive des ions H+ dans le milieu, ce qui contribue à la neutralisation de la charge négative des colloïdes et favorise la coagulation par les forces de Van der Waals. À pH=10 l'excès des ions OH- provoque probablement une compétition entre les sites d'adsorption et les polluants de l'effluent composite de la tannerie. Par conséquent, on peut supposer que la coagulation se fait par le mécanisme de pontage inter-particulaire. Selon Naceradska et al., 2019, lorsque des polymères naturels sont employés comme coagulants, on peut s'attendre à des mécanismes de coagulation différents (Naceradska et al., 2019). Des études sur la coagulation des cellules ont révélé que le pH optimal pour l'élimination des polluants varie selon le type de particules

étudiées, c'est-à-dire qu'il peut être acide, basique ou neutre (Baresova et al., 2017) (Naceradska et al., 2019). D'autres recherches ont montré que le pH initial a un effet important sur la charge de surface des particules et les comportements de la coagulation (L. Zhang et al., 2015)(Sun et al., 2019).

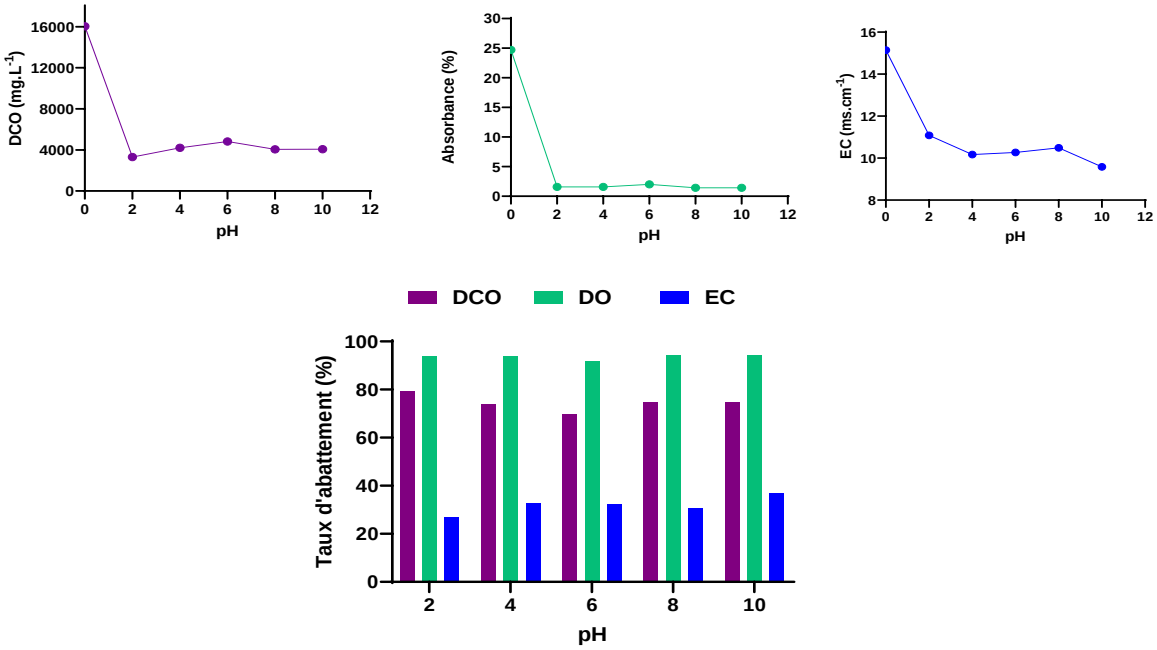


Figure 62. Effet des différents pH sur la variation de la DCO, l'absorbance et la conductivité électrique. Conditions opératoires : volume traité=200 mL, **(pH=2-10)**, [PA]= 3,75 $g.L^{-1}$, vitesse de coagulation= 150 $tr.min^{-1}$, temps de coagulation= 5 min [HE]= 0,8 $g.L^{-1}$, vitesse de floculation=25 $tr.min^{-1}$, temps de floculation =20 min.

II.1.2. Effet de la concentration de l'agent coagulant

L'efficacité de l'élimination de la DCO, la coloration et la conductivité électrique avec différents dosages de biocoagulant extrait de PA sont illustrés sur **Figure 63**. L'analyse des résultats de la variation de la DCO montre qu'une augmentation de la concentration du biocoagulant provoque une augmentation très importante de la DCO de l'effluent composite de tannage, et les valeurs trouvées sont respectivement de l'ordre de 3213,75, 3516,78, 3731,93, 3971,33, 5195,57 mg d'O_2.L^{-1} pour les concentrations de 1,25, 2,5, 3,75, 5, 6,25, 7,5 $g.L^{-1}$. Donc, la dose optimale qui a permis d'obtenir un TAB maximal de 82% est celle de 1,25 $g.L^{-1}$. La diminution de la teneur en DCO dans l'effluent de la tannerie est due vraisemblablement au fait que le polymère PA contient des protéines coagulantes et des polysaccharides. Les ions chargés, fournis par ces molécules assurent une adsorption et une neutralisation des colloïdes qui portent une charge opposée et entraînent leur agglomération. En revanche, l'augmentation de la concentration de PA au-delà de 1,25 $g.L^{-1}$ provoque probablement une compétition entre les ions relégués en excès et les particules colloïdales de charge opposée. Le traitement de la coloration par PA montre une grande efficacité pour toutes les concentrations choisies, mais la performance de l'élimination de ce paramètre n'a pas subi une grande variation lorsque la dose de PA a augmenté de 1,25 à 7,5 $g.L^{-1}$, et les TAB présentent

généralement des valeurs qui dépassent 90%, avec un TDE maximale de 94,73 pour la concentration de 1, 25 $g.L^{-1}$ et un TDE minimal de 93,92 pour la concentration de 5 $g.L^{-1}$. Cependant, l'effet de la variation de la concentration de PA sur l'élimination de la conductivité électrique présente un effet inverse par rapport à l'élimination de la DCO ; c'est-à-dire que l'augmentation de la concentration du biocoagulant de 1,25 à 7,5 $g.L^{-1}$ a réduit progressivement la concentration de la charge minérale de 15,14 à 9,23 $mS.cm^{-1}$, et les TAB obtenus sont respectivement de 30,91, 32,95, 34,74, 36,52, 39,03 % pour les concentrations de 1,25, 2,5, 3,75, 5, 6,25, 7,5 $g.L^{-1}$. Les TAB de la conductivité présentent de faibles valeurs ; cela est dû apparemment au fait que la phase électrique de l'effluent domine par les ions qui ont une charge identique aux contres ions, ce qui est à l'origine des forces répulsives. Dans le même contexte, l'augmentation de la concentration de PA signifie l'augmentation du nombre total des contres ions ; cela augmente la chance des molécules ayant une charge opposée de s'agglomérer avec le polymère utilisé, suite à une neutralisation. Les résultats de l'étude qui s'intéresse à la gomme des graines de Cassia Fistula comme biocoagulant pour le traitement des eaux usées des conserveries de poisson sont partiellement similaires aux résultats trouvés dans notre recherche, en ce qui concerne l'élimination de la DCO. Vo et al., 2017 ont rapporté que le rendement d'élimination de la DCO diminue progressivement lorsque la concentration de la gomme de Cassia Fistula augmente. Ces résultats montrent également que le polymère de PA utilisé dans notre étude présente une grande efficacité par rapport à la gomme de la Cassia Fistula et les TAB maximaux de la DCO sont respectivement de 82 et 59,41% (Vo et al., 2017). L'investigation de Neffa et al., 2020, montre que l'élimination de certains paramètres augmente avec l'augmentation de la concentration du coagulant à base de jus de cactus. Ces résultats concordent bien avec ceux obtenus par l'abattement de la conductivité électrique (Neffa et al., 2020). Les conclusions de Dkhissi et al., 2018 montrent une grande similarité avec celles que nous avons trouvé. En effet, ces auteurs ont remarqué que le jus de cactus a contribué à une réduction très importante de la couleur des eaux usées d'une raffinerie d'huile végétale. Le taux de décoloration maximal est d'environ 95%, une valeur très proche de celle à laquelle nous avons abouti dans notre recherche, et qui est de 94,73% (Dkhissi et al., 2018).

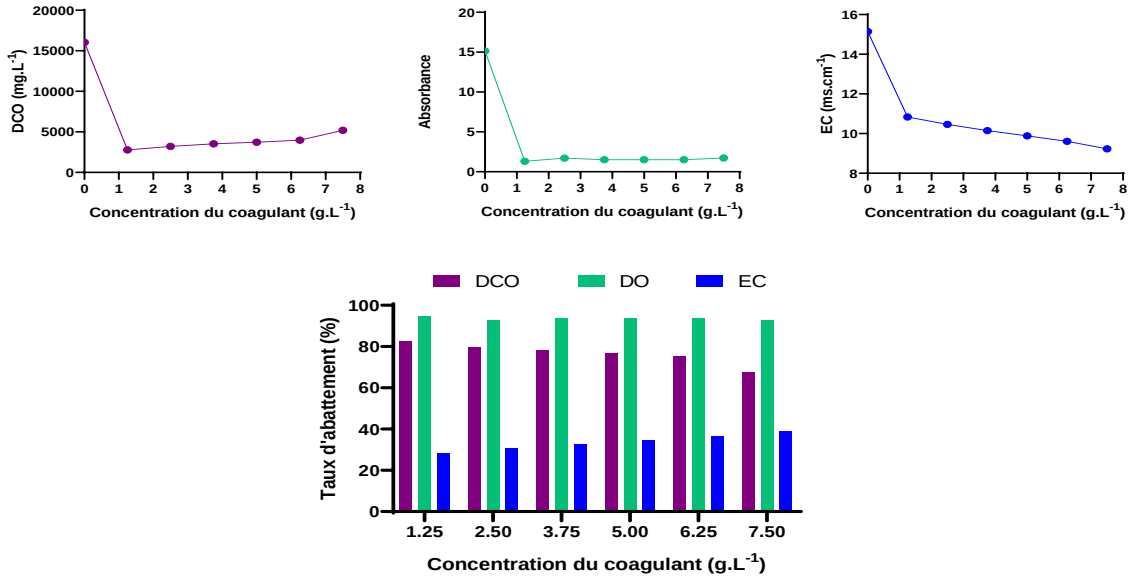


Figure 63. Effet des différentes concentrations de (PA) sur la variation de la DCO, l'absorbance et la conductivité électrique. Conditions opératoires : volume traité=200 mL pH=8, **([PA]= 1,25-7,5 g.L^{-1})**, vitesse de coagulation= 150 tr.min^{-1}, temps de coagulation= 5 min, [HE]= 0,8 g.L^{-1}, vitesse de floculation=25 tr.min^{-1}, temps de floculation =20 min.

II.1.3. Effet de la vitesse de coagulation

Une série de tests a été réalisée avec un pH optimal de 8, un dosage optimal de PA de 1,25 g.L^{-1} pour examiner l'effet de la vitesse d'agitation sur l'efficacité de l'élimination de la DCO, la Do et la CE (**Figure 64**). Les résultats de ces essais sur une gamme de vitesse d'agitation qui varie entre 150 et 250 tr.min^{-1} montrent une légère augmentation de la valeur de la DCO à chaque fois qu'on augmente la vitesse d'agitation, et les valeurs trouvées sont respectivement de 2541,03, 2598,60, 2607,69, 2713,75 pour les vitesses de 150, 170, 200, 250 tr.min^{-1}. Les conclusions indiquent également que le pourcentage le plus élevé de la DCO éliminée était à 150 tr.min^{-1} avec une valeur 84,16 %. Cette vitesse a assuré une bonne dispersion du coagulant, ce qui a favorisé l'agglomération des colloïdes et la formation de gros coagulât. Mais, l'augmentation de la vitesse d'agitation au-delà de celle qui convient, a provoqué la diminution des taux d'abattement. Cela est dû, selon toute vraisemblance, à un fractionnement des coagulât volumineux en fragments plus petits et difficilement décantables. La Do éliminée ne connait pas une grande variation avec l'augmentation de la vitesse de coagulation, et les valeurs obtenues oscillent généralement entre 2,09 et 2,19. De même, les TDE présentent tous des valeurs assez importantes, mais trop rapprochées. Les pourcentages trouvés sont de surcroît, de 91,09, 91,59, 91,5, 91,31 % pour les vitesses de 150, 170, 200, 250 tr.min^{-1}. Les résultats exprimés en termes de pourcentages d'élimination afin, de minimiser la conductivité électrique montrent des TAB très faibles, inférieurs à 30 %, et la vitesse de 200 est celle qui a permis une élimination maximale de la CE. En effet, ce paramètre a diminué de 15,14 dans l'effluent brut à 10,67 dans l'effluent traité. On peut alors supposer que l'incapacité du PA à réduire le taux global de la conductivité électrique revient à l'augmentation de la charge électrique dans le milieu après la libération des ions du bio-coagulant. On peut supposer également que

l'augmentation de la vitesse affecte la libération des ions de PA, ce qui minimise la charge globale. Selon Abdullah et al., 2017 une vitesse de mélange importante provoque une rupture des chaînes du polymère, ce qui limite la taille des coagulâts formés (Abdullah et al., 2017). A l'encontre de notre recherche, d'après Khellouf et al., 2020, l'évaluation de l'effet de la vitesse d'agitation sur l'abattement de la DCO par le processus d'adsorption ne révèle aucune différence (Khellouf et al., 2020). Il a été rapporté par Anteneh et al., 2014 que les vitesses de mélange entre 50 et 120 tr.min^{-1} permettent des réductions croissantes de la DCO et de la couleur allant respectivement jusqu'à 58-72 % et 63-81 %, alors que la vitesse de 150 tr.min^{-1} donne la meilleure performance pour la réduction de ces deux paramètres avec des TAB de 83 % et 90 %. Cependant, ces auteurs ont observé que l'augmentation supplémentaire des vitesses d'agitation à 200 tr.min^{-1} cause une diminution de la performance pour la réduction de la DCO et de la couleur (Anteneh and Sahu, 2014). Ces résultats concordent parfaitement avec notre présente recherche.

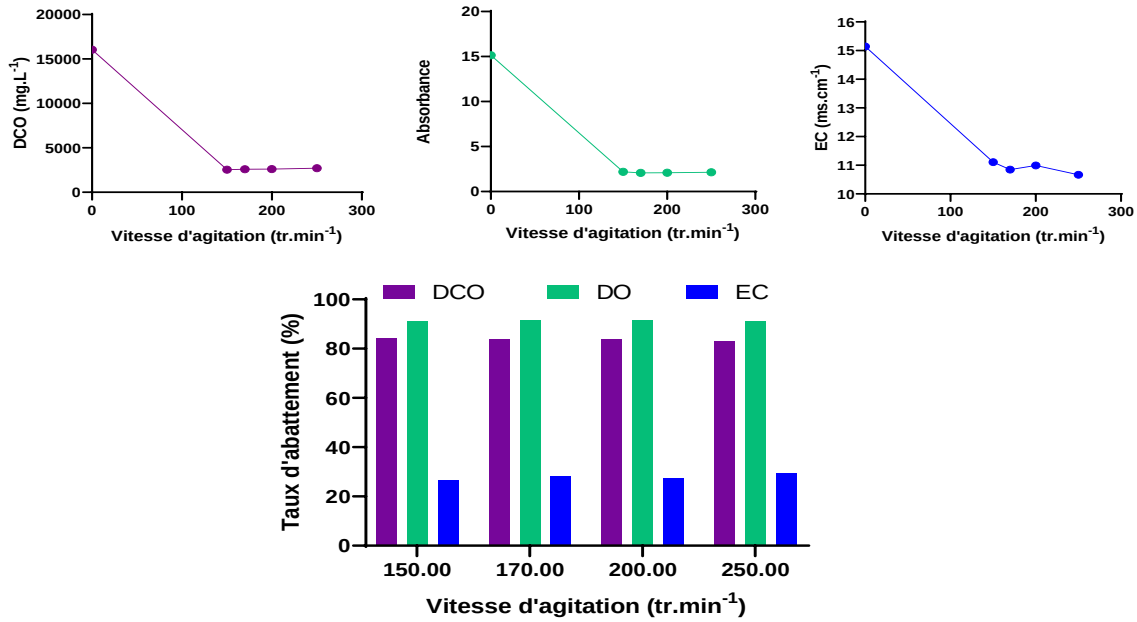


Figure 64. Effet des différentes vitesses d'agitations de coagulation sur la variation de la DCO, l'absorbance et la conductivité électrique. Conditions opératoires : volume traité=200 mL, pH=8, [PA]= 1,25 g.L^{-1}, **(vitesse de coagulation= 150-250 tr.min^{-1})**, temps de coagulation=5 min, [HE]= 0,8 g.L^{-1}, vitesse de floculation=25 tr.min^{-1}, temps de floculation =20 min.

II.1.4. Effet du temps de la coagulation

La **Figure 65** montre l'effet du temps de mélange de la coagulation sur l'élimination de la DCO, de la couleur et de la CE à un dosage de PA de 1,25 g.L^{-1}. Pour ce faire, les temps de mélange de coagulation de 3, 5, 7 et 9 min ont été utilisés. Comme on peut le constater sur les courbes de la **Figure 65**, le temps de coagulation affecte l'élimination de la DCO et de la CE de la même manière. En effet, ces deux paramètres augmentent parallèlement avec l'augmentation de la durée de coagulation et les TAB maximaux sont respectivement de 83,74 et 28,07 %. Ces valeurs ont été enregistrées après 3 minutes d'agitation. En revanche, après 9 min d'agitation les TAB de la DCO

et de la CE ont connu une diminution avec des pourcentages de 82,89 et de 27,08 %. Cependant, pour la couleur il y a très peu de changement dans les valeurs et TAB sont tous de 89%. Ces résultats sont analogues à d'autres études littéraires. Zhao et al. 2017 ont montré que l'efficacité d'élimination la plus élevée de 96,7 % est obtenue après 90 seconde d'agitation rapide, alors qu'elle atteint 96% avec l'augmentation de la durée d'agitation à 120 seconde (J. Zhao et al., 2017). Karam et al., 2021 qui ont traité l'effluent de textile par le procédé de coagulation floculation ont utilisé des temps de mélange rapide de 1, 2, 3, 4 et 5 min pour étudier l'influence de ce facteur sur l'élimination de la DCO, de la couleur et ils ont observé qu'un mélange d'une minute était adéquat pour donner une élimination plus élevée, qui atteint 60.9 et 82.1% (Karam et al., 2021). Onen et al., 2018 ont indiqué que le temps de mélange approprié pour la coagulation était de 3 min pour plusieurs coagulants et que l'efficacité de la coagulation a légèrement diminué avec des temps de mélange plus longs (Onen et al., 2018).

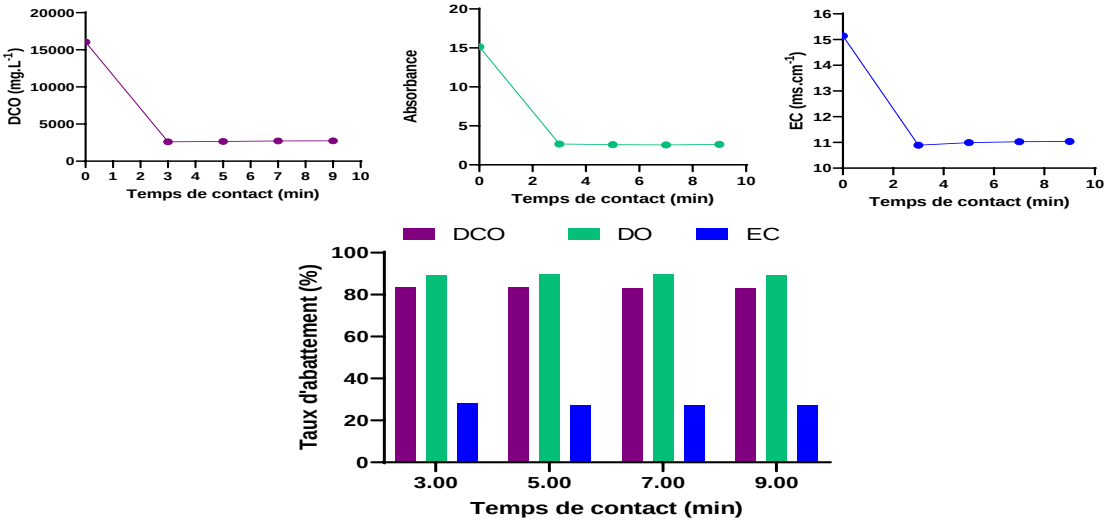


Figure 65. Effet des différentes périodes d'agitation de coagulation sur la variation de la DCO, l'absorbance et la conductivité électrique. Conditions opératoires : volume traité=200 mL, pH=8, [PA]= 1,25 g.L^{-1}, vitesse de coagulation= 150 tr.min^{-1}, **(temps de coagulation= 3-9 min)**, [HE]= 0,8 g.L^{-1}, vitesse de floculation=25 tr.min^{-1}, temps de floculation =20 min.

II.1.5. Effet de la concentration de l'agent floculant

La **Figure 66** montre la principale gamme de doses de HE pour éliminer certains polluants de l'effluent de la tannerie à une valeur constante de pH 8. Les observations relatives à la Figure montrent que l'élimination de la DCO augmente avec la hausse de la concentration d'HE dans la gamme de 0,2-0,6 g.L^{-1} pour obtenir une valeur optimale de 2753,15 pour la dose d'HE de 0,6 g.L^{-1}. L'efficacité d'élimination de la DCO a diminué au-delà de cette marge, et TAB en termes de la DCO sont de 80,70, 81,35, 82,84, 81,61, 80,87et 51,77 % pour les concentrations de 0,2, 0,4, 0,6, 0,8, 1 et 1,2 g.L^{-1} respectivement. La concentration d'HE n'a pas influencé l'efficacité de l'élimination de la couleur d'une façon remarquable. Les valeurs trouvées pour les concentrations d'HE de 0,2, 0,4, 0,6, 0,8, 1 et 1,2 g.L^{-1} sont respectivement de l'ordre de 0,473, 0,47, 0,575, 0,5,

0,494 et de 0,542, avec un TDE maximal de 98,08 pour la concentration minimale de 0,2 $g.L^{-1}$. Contrairement à la DCO, l'élimination de la CE augmente au fur et à mesure avec la hausse de la concentration d'HE de 0,2 à 1,2 $g.L^{-1}$, et les TAB maximaux ont été obtenus dans la marge de la dose de 1-1,2 $g.L^{-1}$ avec des pourcentages de 31,77 et 31,17 %. Les résultats enregistrés dans notre étude sont conformes à une autre recherche, réalisée par Y. Sun et al., 2020. Ces derniers ont suggéré que l'effet de la dose du floculant sur d'élimination des métaux lourds peut être réparti en 3 phases :

-Une phase qui montre une élimination basse avec un faible dosage de l'agent floculant.

-Une deuxième phase qui correspond à l'augmentation du dosage dans une gamme raisonnable, et qui permet l'accélération d'élimination des éléments traces métalliques.

-Une phase finale reconnue par le dosage excessif du floculant, ce qui provoque un désordre du système réactionnel, réduisant ainsi l'effet d'élimination (Sun et al., 2020).

L'évaluation du mucilage et de la poudre du HE comme bio-floculant dans le traitement des effluents a montré une grande efficacité selon plusieurs études. Carneiro-Marra et al., 2019 ont noté que la poudre de HE permet une grande réduction de la turbidité, et que ces réductions étaient plus importantes dans les concentrations plus élevées du biofloculant. En outre, un dosage du floculant extrêmement important, augmente la répulsion électrostatique dans le système réactionnel par l'accroissement de la charge négative excessive présente dans la chaîne macromoléculaire (Carneiro-Marra et al., 2019).

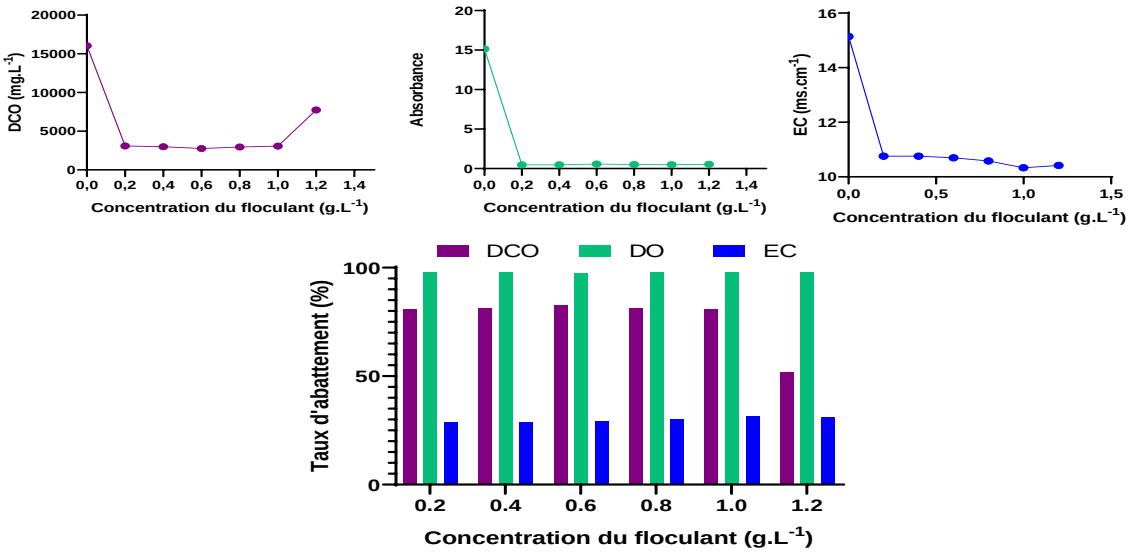


Figure 66. Effet des différentes concentrations de (HE) sur la variation de la DCO, l'absorbance et la conductivité électrique. Conditions opératoires : volume traité=200 mL, pH=8, [PA]= 1,25 $g.L^{-1}$, vitesse de coagulation= 150 $tr.min^{-1}$, temps de coagulation=3 min, **([HE]= 0,2-1,2 $g.L^{-1}$)**, vitesse de floculation=25 $tr.min^{-1}$, temps de floculation =20 min.

II.1.6. Effet de la vitesse de floculation

Les résultats de l'élimination de la DCO, de la couleur et de la conductivité électrique de l'effluent de tannage en fonction de la vitesse de floculation sont présentés à la **Figure 67**. Les conclusions indiquent que la concentration de la DCO diminue progressivement avec l'augmentation de la vitesse de floculation dans la marge de 10-30 tr.min^{-1}, les valeurs obtenues sont de 3334,96, 2780,42, 2531,93 et 1683,45 mg d'O^{2}.L^{-1} pour les vitesses de 15, 20, 25 et 30 tr.min^{-1}. Cependant, on remarque une réaugmentation de la DCO avec l'accroissement de la vitesse d'agitation à 35 tr.min^{-1}. Le TDE représente une valeur maximale de 97,51 % à une vitesse d'agitation de 20 tr.min^{-1}. Mais, au-delà de cette vitesse, le pourcentage d'abattement de la Do tend à subir une variation ralentie et atteint des valeurs stables, qui varient entre 96,26 et 96,27%. Les TAB de la conductivité électrique sont respectivement de 31,10, 29,92, 30,58, 30,71 et de 30,77% pour les vitesses d'agitation de 15, 20, 25, 30 et 35 tr.min^{-1}. On n'observe pas une grande différence entre les valeurs obtenues ; mais la vitesse de 15 montre l'efficacité la plus importante pour l'abattement de la CE. Ces résultats concordent avec les données de la littérature, qui montrent également que la vitesse d'agitation dans la phase de floculation, ne doit être ni trop faible, ni trop élevée, afin de prévenir la sédimentation et la rupture des flocons (Bruno et al., 2020). Dans l'étude de Kazi et al qui porte sur le « Traitement des eaux usées de tannerie à l'aide de coagulants naturels », la vitesse d'agitation pour la floculation est identique à la vitesse optimale pour l'élimination de la DCO dans notre recherche et qui est de 30 tr.min^{-1} (Kazi and Arjun, 2013).

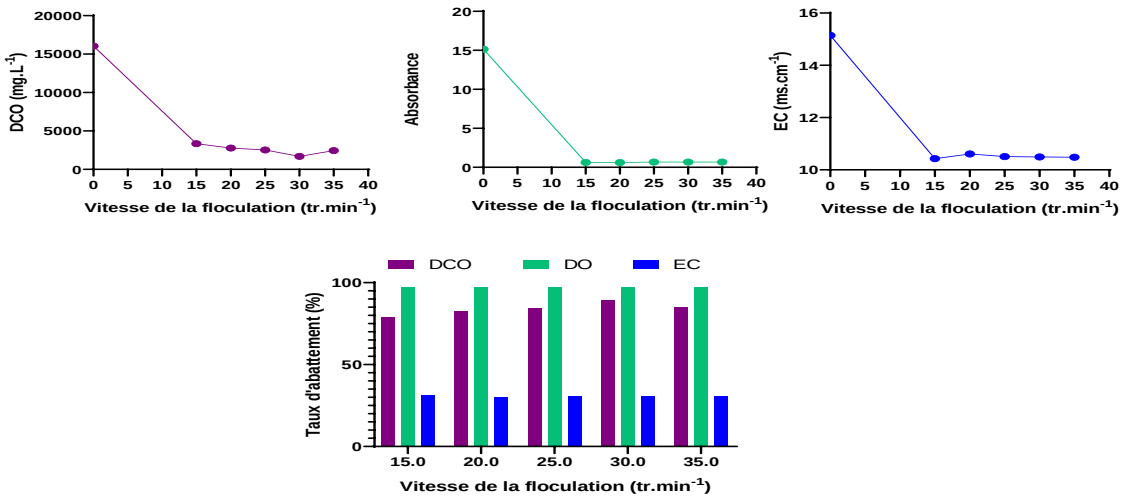


Figure 67. Effet des différentes vitesses d'agitation de floculation sur la variation de la DCO, l'absorbance et la conductivité électrique. Conditions opératoires : volume traité=200 mL, pH=8, [PA]= 1,25 g.L^{-1}, vitesse de coagulation= 150 tr.min^{-1}, temps de coagulation=3 min, [HE]= 0,6 g.L^{-1}, **(vitesse de floculation=15-35 tr.min^{-1})**, temps de floculation=20 min.

II.1.7. Effet du temps de floculation

Les résultats de l'effet du temps de mélange lent (10, 20, 30, 40 et 50 min) sur l'élimination de la DCO, de MES et de la couleur sont illustrés sur les **Figure 68**. D'après les conclusions précitées, on constate que l'augmentation progressive du temps de floculation influence légèrement l'efficacité

de l'élimination de ces trois paramètres. En effet, l'élimination optimale de la DCO a été obtenue après 20 min d'agitation lente avec un TAB maximal de 88,89 %. Cette valeur a connu une stabilisation pour les temps de 30, 40 et 50 min pour atteindre un pourcentage minimal de 86,41 % après une heure de floculation. Comme on peut le constater sur les courbes, les valeurs de la Do sont de 0,841, 0,937, 1,079, 1,012, 0,859, 0,965 et celles de la conductivité sont respectivement de l'ordre de 13,6, 13,76, 13,81, 13,79, 13,64 et de 13,77 pour les temps de 10, 20, 30, 40, 50 et 60 min. en conséquence, on peut dire que le temps nécessaire pour une meilleure élimination de ces deux paramètres est de 10 min seulement, et les TAB maximaux sont de 96,81 et de 20,46 %. Contrairement à la phase de coagulation qui ne demande pas beaucoup de temps, les résultats recueillis montrent que la prolongation du temps d'agitation est nécessaire durant la floculation pour assurer la formation de flocs plus compacts et plus résistants, ce qui facilite leur sédimentation au cours de la phase de décantation. Dans l'étude de Oraeki et al., 2018, l'élimination de la turbidité et des matières en suspension totales était d'environ 98 % pendant un temps de coagulation de 15 minutes (Oraeki et al., 2018). L'étude cinétique de la coagulation-floculation induite par la gousse de gombo pulvérisée dans le traitement des eaux usées de peinture a montré que 30 min constituent la période idéale pour l'optimisation du processus de floculation (Okolo et al., 2015). OruÇ et al., 2006 qui ont indiqué que le taux et l'efficacité de la floculation peuvent être déterminés par une variable physique tel que le temps de mélange, ont montré également que 10 minutes semblent être suffisantes pour le temps d'agitation lente, surtout qu'ils n'ont pas remarqué de grandes différences après cette brève durée (OruÇ and Sabah, 2006).

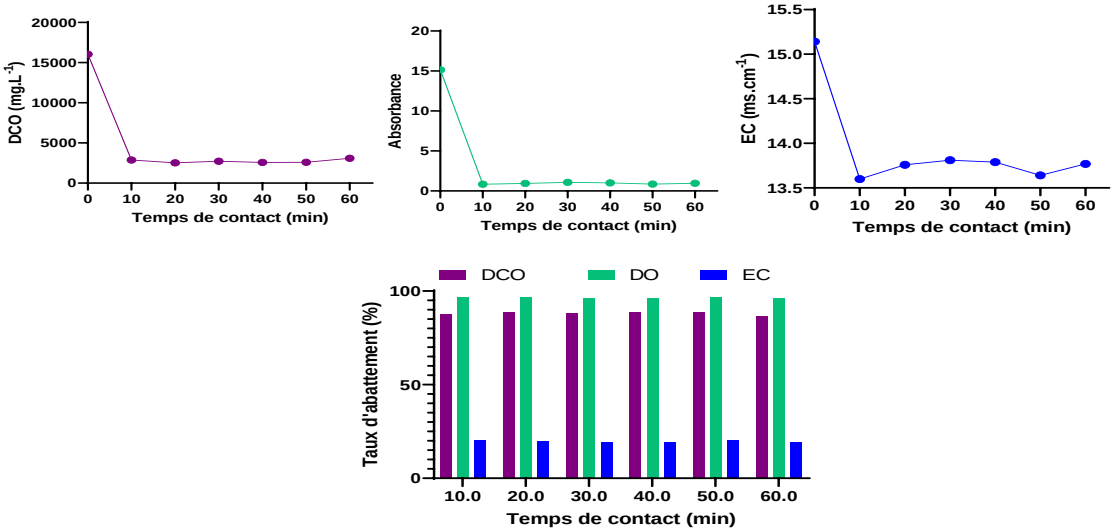


Figure 68. Effet des différentes périodes d'agitation de floculation sur la variation de la DCO, l'absorbance et la conductivité électrique. Conditions opératoires : volume traité=200 mL, pH=8, [PA]= 1,25 g.L^{-1}, vitesse de coagulation= 170 tr.min^{-1}, temps de coagulation=3 min, [HE]= 0,6 g.L^{-1}, vitesse de floculation=30 tr.min^{-1}, **(temps de floculation=10-60 min)**.

II.2. Trigonelle fenugrec

II.2.1. Effet du pH de la coagulation

Les expériences qui étudient l'influence du pH initial de TEM sur l'efficacité de la coagulation par FN sont représentées sur la **Figure 69**. A la lumière des résultats recueillis, on peut voir clairement que l'élimination de la DCO et de la couleur présentent des valeurs optimales au pH fortement acide de 2 et 4, l'augmentation du pH au-delà de ce point réduit l'élimination de ces deux paramètres progressivement. Les TAB de la DCO sont de 48,66, 43,51, 36,34, 35,04, et de 26,82 % alors que les TDE sont de 89,05, 86,44, 83,5, 79,35 et de 70,58 % pour les pH de 2, 4, 6, 8 et 10 respectivement ; on peut supposer alors que la marge de pH acide rend la charge positive élevée par l'augmentation du nombre des ions OH^+ qui s'adsorbe sur la surface des colloïdes chargés négativement et diminue l'énergie de répulsion par déstabilisation (Mella et al., 2018). Néanmoins, la réduction de la CE subit plusieurs variations dans la gamme de pH étudié ; elle présente une valeur maximale au pH 2, l'augmentation du pH à 4 a permet une réduction plus importante, l'efficacité d'élimination à subit encore une diminution au-delà du pH 4, mais elle à présenter une valeur stable pour les la marge de pH de 6-8 et enfin le pH fortement basique de 10 a assurer une efficacité d'élimination optimale en termes de la CE avec un TAB de 24,40 % ; la faible élimination de la CE à des pH acide peut être dues aux ions hydrogènes qui ont tendance à entrer en compétition avec le biocoagulant pour acquérir les polluants de charge négative. En effet, on peut dire que le pH initial de la coagulation influence sur la charge de surface des impuretés en suspension d'une manière différentes. Lim et al., 2021ont indiqués que l'utilisation d'un pH 4 favorise le traitement d'effluent de l'usine d'huile de palme par la FN-HE comme coagulants-floculants (Lim et al., 2021). Le traitement des effluents de tannerie par le Chlorure de polyaluminium a montré que l'augmentation du pH au-dessus de 4 diminue le TAB de la DCO et de la couleur (Borchate et al., 2012). L'étude de Muruganandam et al., 2017 qui ont traité les effluents de la tannerie par des biomatériaux montre une grande différence par rapport à notre étude et les pH optimaux pour la dépollution de ces effluents par CF était de 6, 7 et 5 pour les graines de M. Oleifera, le cactus et l'Aloe Vera respectivement (Muruganandam et al., 2017).

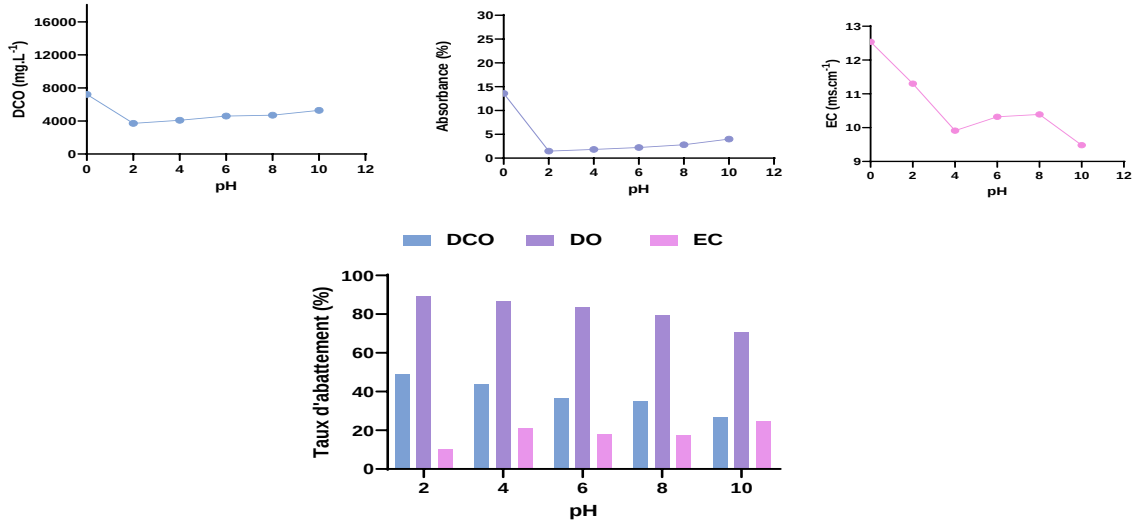


Figure 69. Effet des différents pH sur la variation de la DCO, l'absorbance et la conductivité électrique. Conditions opératoires : volume traité=200 mL, **(pH=2-10)**, [FN]= 3,75 g.L^{-1}, vitesse de coagulation= 150 tr.min^{-1}, temps de coagulation= 5 min, [HE]= 0,8 g.L^{-1}, vitesse de floculation=25 tr.min^{-1}, temps de floculation =20 min.

II.2.2. Effet de la concentration de l'agent coagulant

Les tests en jar-test ont été réalisés afin d'identifier la concentration optimale pour la coagulation avec une gamme de doses de FN de (1,25, 2,5, 3,75, 5, 6,25, 7,5 g.L^{-1}). La **Figure 70** montre l'efficacité de l'élimination ainsi que les TAB de la DCO, la couleur et la conductivité électrique. Sur la base de ces données, on remarque une coagulation maximale pour l'élimination de la DCO et de la couleur qui s'est produite à une faible dose de l'agent coagulant à base de FN et qui est de 1,25 g.L^{-1}, les valeurs de la DCO et de l'absorbance augmentent de 3016,78 à 5041,03 mg d'O^2.L^{-1} et de 1,73 à 2,25 avec l'augmentation de la concentration de FN de 1,25 à 7,5 g.L^{-1} respectivement et le TAB maximal est de 58,26 % pour la DCO et de 87,25 % pour la décoloration, l'analyse de ces données nous nous permettons de supposer que l'augmentation de la dose de FN confère des charges positives à la surface des particules, et cause la dispersion des colloïdes agrégées. Le TAB de la CE a augmenté d'environ 11, 14,83, 18,50, 19,05 et 23,36 % lorsque 1,25, 2,5, 3,75, 5, 6,25 et 7,5 g.L^{-1} de FN ont été ajoutés, respectivement, ces résultats indiquent probablement que c'est le mécanisme de pontage qui s'est produit pour l'élimination de la CE. En résumé la dose optimale pour l'élimination de la DCO est de 1,25 g.L^{-1} alors que la conductivité électrique et mieux éliminée de l'effluent de la tannerie en appliquant une dose de 7,5 g.L^{-1} de FN. Ces résultats sont en accord avec les résultats de cette étude ; Mohammad Lanan et al., 2020 qui travaillent sur l'épuration des effluents de l'usine d'huile de palme par CF ont trouvé que l'augmentation de la concentration de FN diminue l'efficacité d'élimination de certains polluants et favorisent la rétention d'autres (Mohammad Lanan et al., 2020). Les résultats de Long et al., 2017 indique que l'élimination de 82%, et 97% de la DCO et de la couleur respectivement nécessitent l'utilisation de 5 g.L^{-1} de l'agent chimique $FeCl_3$ (Long et al., 2017) ; ces résultats peuvent être comparable avec les résultats de FN qui à permet une élimination importante en termes de ces deux paramètres à faible dose de 1,25 g.L^{-}

[1]. Dans l'étude de Arukula et al., 2018, l'efficacité de l'élimination de la DCO par le sulfate d'aluminium dans l'effluent de la tannerie a montré un pourcentage de 60 % ; cette valeur est très proche de la valeur que nous nous trouvons et qui était d'environ 58 % (Arukula et al., 2018).

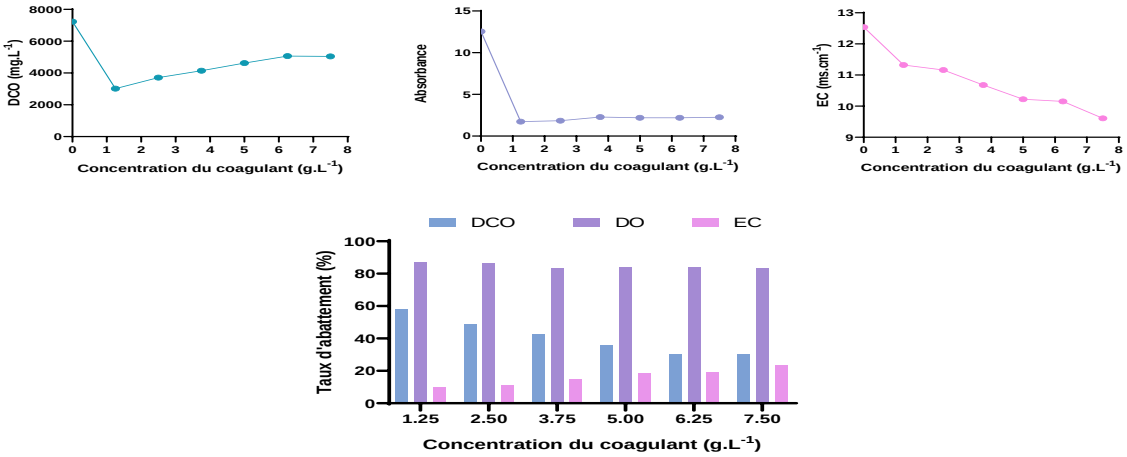


Figure 70. Effet des différentes concentrations de FN sur la variation de la DCO, l'absorbance et la conductivité électrique. Conditions opératoires : volume traité=200 mL, pH=4, **([FN]= 1,25-7,5 g.L^{-1})**, vitesse de coagulation= 150 tr.min^{-1}, temps de coagulation=5 min, [HE]= 0,8 g.L^{-1}, vitesse de floculation=25 tr.min^{-1}, temps de floculation =20 min.

II.2.3. Effet de la vitesse de coagulation

La **Figure 71** illustre l'effet de la vitesse d'agitation pendant l'étape de coagulation sur la réduction de la DCO, la DO et la CE. Les résultats montrent que 170 tr.min^{-1} est la vitesse idéale pour une meilleure efficacité d'élimination de la DCO et de la Do avec des pourcentages de 69,87 et 92,62% respectivement, la neutralisation des charges colloïdales est probablement moins importante pour la vitesse minimale de 150 tr.min^{-1} et pour les vitesses maximales de 200 et 250 tr.min^{-1}, cela explique la diminution des taux d'abattements. L'élimination de la CE est trop faible par rapport à la DCO et la DO, mais elle augmente simultanément avec l'augmentation de la vitesse d'agitation et atteint un TAB maximal de 12% lorsque la suspension a été mélangée à 250 tr.min^{-1}. Il est à noter que dans une étude, la CF par le FN-HE a été capable d'atteindre des TAB de 92,70 %, 94,97 % et 63,11 % pour les MES, la turbidité et la DCO respectivement dans l'effluent de l'usine d'huile de palme et la vitesse optimale été de 197 malgré tr.min^{-1}, Miinyi et al., 2021 ont indiqué également qu'il y a un effet interactif important entre la vitesse d'agitation rapide et la dose du HE sur de l'efficacité de l'élimination de la DCO malgré l'addition de ce polymère après l'étape de coagulation (Miinyi et al., 2021). Les résultats de Asyikin et al., 2020 sont en bon accord avec les résultats que nous nous trouvons, dans cette étude qui porte sur le traitement des effluents de l'industrie d'huile de palme, l'efficacité de l'élimination des paramètres physico-chimiques augmente lorsque la vitesse de mélange passe de 150 à 200 tr.min^{-1} (Asyikin et al., 2020). Plusieurs études ont montré que la vitesse d'agitation excessive peut provoquer une perturbation les points de fixation sur les surfaces des particules en brisant les liens moléculaires pendant le pontage entre les chaînes de polymères

protéiques et les particules colloïdales, en revanche une vitesse optimale permet la formation de flocs plus denses et compacts grâce à l'équilibre maintenu entre la distribution du coagulant et le cisaillement des flocs (Nair et al., 2014), (Freitas et al., 2015), (Choong Lek et al., 2018)

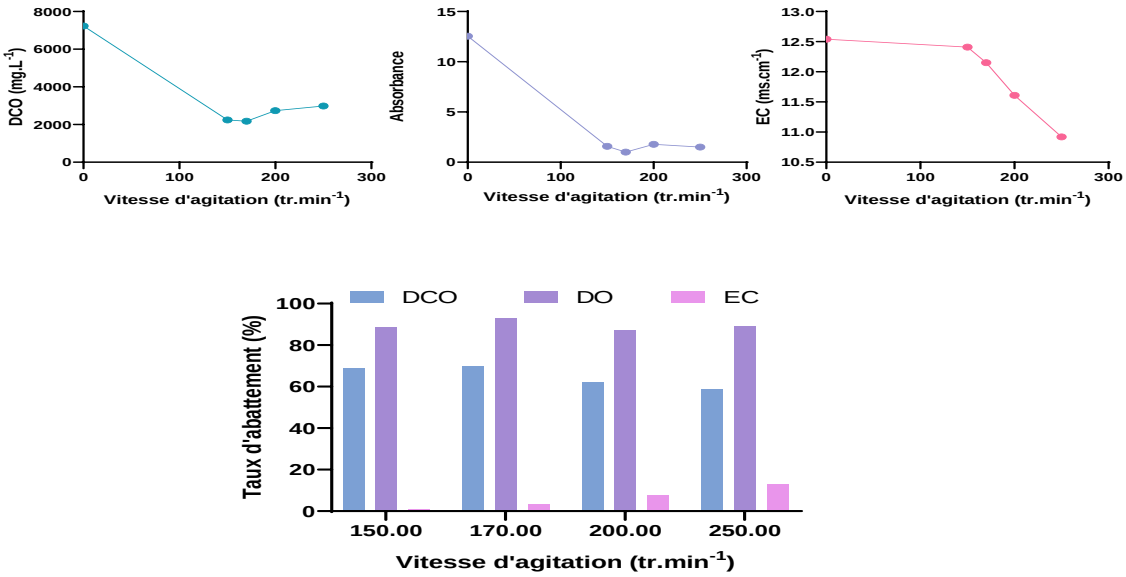


Figure 71. Effet des différentes vitesses d'agitation de coagulation sur la variation de la DCO, l'absorbance et la conductivité électrique. Conditions opératoires : volume traité=200 mL, pH=4, [FN]= 1,25 g.L^{-1}, **(vitesse de coagulation= 150-250 tr.min^{-1})**, temps de coagulation= 5 min, [HE]= 0,8 g.L^{-1}, vitesse de floculation=25 tr.min^{-1}, temps de floculation =20 min.

II.2.4. Effet du temps de la coagulation

Une configuration de traitement comprenant uniquement le FN comme agent coagulant et HE comme agent floculant a été sélectionnée pour étudier l'effet de différents temps d'agitations sur l'élimination de la DCO, de la Do et de la CE dans TEM (**Figure 72**). D'après les résultats, il a été observé que l'abattement de la DCO et de la CE augmente régulièrement avec la prolongation de la durée de mélange pour atteindre les valeurs optimales de 70,08 et de 9,96% respectivement à un temps de 7 min, l'augmentation du temps de la coagulation à 9 min provoque une diminution des TAB en ce qui concerne ces deux polluants à des valeurs de 67,28 et de 8,45% respectivement. Le profil d'élimination de la couleur suit la même règle des deux autres paramètres ; c'est-à-dire qu'elle augmente avec l'augmentation du temps de contact, cependant elle continue à s'améliorer même avec l'augmentation du temps au-dessus de 7 min et les pourcentages d'abattement obtenus sont de l'ordre de 87,09, 87,19, 89,52 et de 89,97 % pour les temps de contact de 3,5,7 et 9 min. Ces résultats ne sont pas en accord avec l'étude de Zhu et al., 2020 qui indique que 3 min est la durée convenable pour l'élimination des polluants typiques des sources d'eau de la tannerie Chouara par l'utilisation du chlorure ferrique comme coagulant ; en analysant les résultats de Zhu et al., 2020 on peut déduire que la courte durée de coagulation peut être due à la faible charge de ce type d'effluent qui présente une valeur de DCO de 2900 mg. L^{-1} sachant que la DCO de l'effluent utilisé dans notre étude présente une forte valeur de 7228,90 mg. L^{-1} (H. Zhu et al., 2020). Sui et al., 2020 qui ont travaillé

par le fenugrec pour le traitement des effluents d'huilerie de palme ont trouvé des résultats similaires en ce qui concerne les conditions de la coagulation et le temps d'agitation a été maintenu pendant 8 minutes pour toutes les expériences menées (Sui Kim et al., 2020).

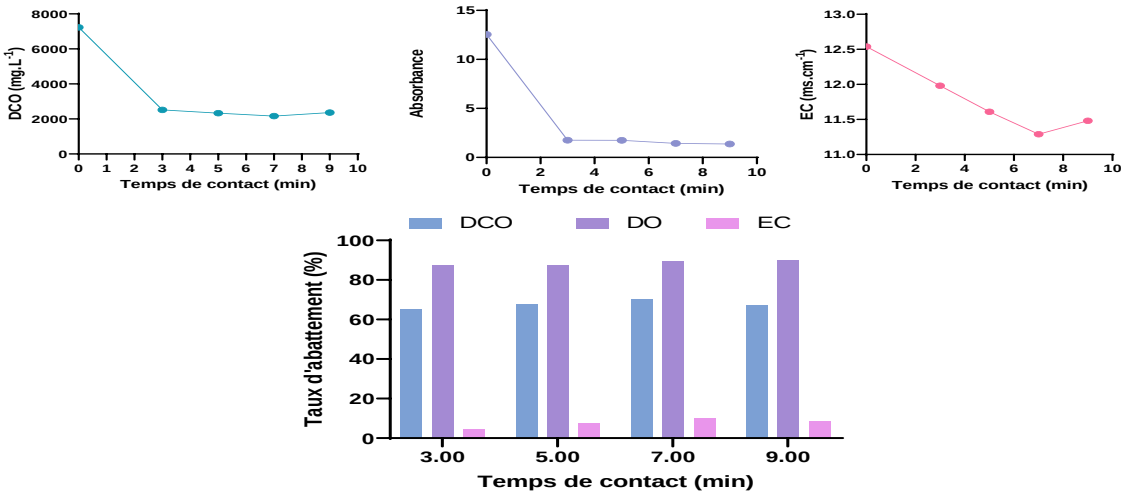


Figure 72. Effet des différentes périodes d'agitation de coagulation sur la variation de la DCO, l'absorbance et la conductivité électrique. Conditions opératoires : volume traité=200 mL, pH=4, [FN]= 1,25 g.L^{-1}, vitesse de coagulation= 170 tr.min^{-1}, **(temps de coagulation= 3-9 min)**, [HE]= 0,8 g.L^{-1}, vitesse de floculation=25 tr.min^{-1}, temps de floculation =20 min.

II.2.5. Effet de la concentration de l'agent floculant

Les courbes de la **Figure 73** comparent certains paramètres physico-chimiques de TEM comme la DCO, la DO et la CE en fonction des différents dosages de l'agent floculant HE. Comme le montre les résultats, après la phase de coagulation en utilisant FN, le dosage d'HE entre 0,2 et 1,2 g.L^{-1} a entraîné une amélioration significative des paramètres de qualité de l'effluent traité. Et les niveaux de la DCO, la Do et la CE de 3434,96, 2865,27, 3138, 3353,15 3068,30, 3034,96 ; de 0,35, 0,38, 0,40, 0,38, 0,42, 0,40 mS.cm^{-1} et de 11,19, 10,89, 10,91, 10,59, 10,53, 10,66 ms.cm^{-1} ont été enregistrés respectivement. L'interprétation de ces données montre que le dosage de 0,4 g.L^{-1} a produit la plus grande amélioration en termes de la DCO et augmente le TAB à 60,36 %, une concentration en HE inférieure ou supérieure par rapport à la concentration optimale aboutit à la diminution des TAB. Le TDE présente des pourcentages élevés pour toute la gamme de doses utilisées, mais l'application des concentrations de 0,2 et 0,4 g.L^{-1} permet d'obtenir les TAB maximaux de 97,37 et de 97,19 % respectivement. La CE mesurée dans les effluents traités en cours de la floculation diminue avec l'augmentation de la concentration d'HE de 0,2 à 1 g.L^{-1} et elle augmente de nouveau lorsque la dose du floculant atteint 1,2 g.L^{-1}. Les résultats de Anastasakis et al., 2009 indiquent également qu'en augmentant la dose du mucilage HE, on augmente généralement le COD, ce qui possiblement dû aux substances organiques naturelles présentes dans cet agent floculant, qui augmentent la charge organique de la solution (Anastasakis et al., 2009). Freitas et al., 2015 qui ont optimisé la concentration de mucilage de HE pour le traitement des effluents de textiles, ont constaté que la turbidité, les teintures et les couleurs des de ces effluents pouvaient être réduites

efficacement en grandes concentrations, même à de faibles doses de HE (Freitas et al., 2015). L'étude a suggéré que le HE était aussi efficace pour éliminer la turbidité à des concentrations beaucoup plus importantes. Lee et al. ont signalé que l'utilisation de HE, pourrait être avantageuse en tant que biofloculant naturel, et ce, afin de traiter les eaux usées oléo-chimiques (Lee et al., 2015). D'autres chercheurs ont trouvé que l'élimination de 47,8 % et 81,7 % des ions de cuivre et de cadmium respectivement pourrait être assurer en avec une concentration 1,5 g.L^{-1} de gombo (Esgair, 2018).

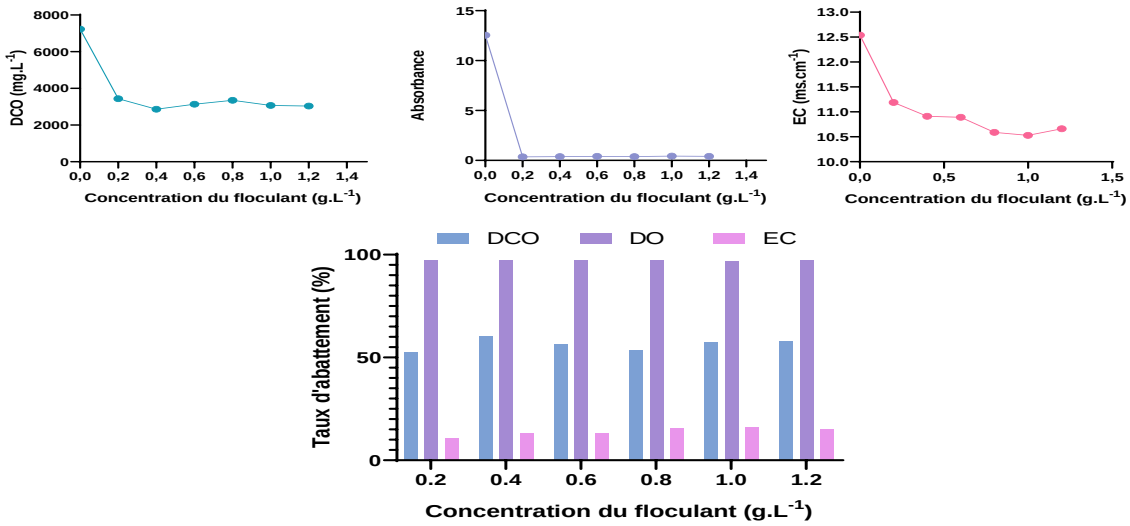


Figure 73. Effet des différentes concentrations de (HE) sur la variation de la DCO, l'absorbance et la conductivité électrique. Conditions opératoires : volume traité=200 mL, pH=4, [FN]= 1,25 g.L^{-1}, vitesse de coagulation= 170 tr.min^{-1}, temps de coagulation= 7 min, **([HE]= 0,2-1,2 g.L^{-1})**, vitesse de floculation=25 tr.min^{-1}, temps de floculation =20 min.

II.2.6. Effet de la vitesse de floculation

L'effet de la vitesse d'agitation de la floculation sur la variation de la DCO, la couleur et la CE est montré dans la **Figure 74**. Les résultats montrent que les plus faibles valeurs de la DCO et de la Do qui sont de l'ordre de 2204,66 mg d'O_2.L^{-1} et de 0,339 respectivement correspondent à la vitesse de 20 tr.min^{-}1. L'augmentation de la vitesse jusqu'à ce qu'elle atteigne la valeur la plus élevée influence l'efficacité d'élimination de ces deux paramètres physico-chimiques négativement et aboutit par conséquent à la diminution des TAB de 69,46 à 61,20 % pour la DCO et de 97,30 à 96,47 % pour l'absorbance. Donc, on peut dire que le mélange plus faible minimise les collisions entre le floculant et les particules colloïdales et conduit à un pourcentage d'élimination plus faible, alors que la vitesse d'agitation trop élevée tend à briser les chaînes du floculant, ce qui limite la taille des flocs formés. L'abattement de la CE montre une faible croissance linéaire avec l'accélération de la vitesse d'agitation et à une vitesse d'agitation de 30 tr.min^{-1} qui est assignée comme une vitesse optimale pour l'élimination de cette variable, on obtient un taux d'abattement maximal qui est de 18,02 %, pourtant, avec une vitesse supérieure à la vitesse optimale, le pourcentage d'élimination de la CE diminue pour atteindre 17,46%. L'élimination des colorants par le mucilage de la cannelle comme floculant naturel a montré une grande efficacité d'élimination avec une vitesse de rotation de 45

tr.min^{-1} (Behloul and Zertal, 2020). Alors que 20 tr.min^{-1} été largement suffisant pour l'élimination de 97,30 de la couleur dans cette étude. Le traitement des effluents de textile en utilisant le mucilage de Vicia faba comme floculant, a montré que la meilleure vitesse d'agitation pour le processus de floculation d'environ 30 tr.min^{-1} et que cette vitesse assure une décoloration égale à 92,32% et une élimination de la DCO d'environ 97,52% (Bouatay et al., 2017). Dans notre étude cette vitesse a été favorable pour l'élimination de la conductivité électrique.

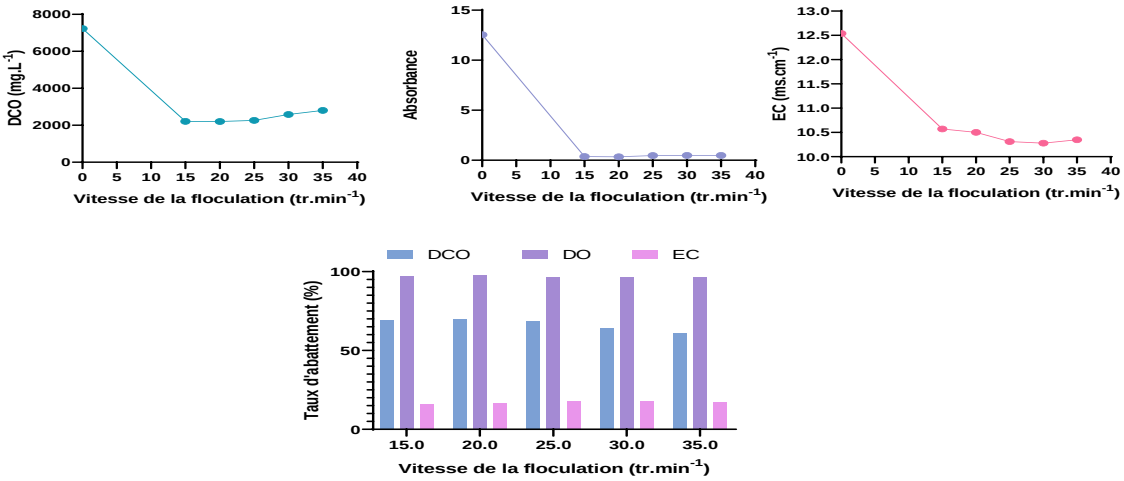


Figure 74. Effet des différentes vitesses d'agitation de floculation sur la variation de la DCO, l'absorbance et la conductivité électrique. Conditions opératoires : volume traité=200 mL, pH=4, [FN]= 1,25 g.L^{-1}, vitesse de coagulation= 170 tr.min^{-1}, temps de coagulation= 7 min, [HE]= 0,4 g.L^{-1}, **(vitesse de floculation=15-35 tr.min^{-1})**, temps de floculation =20 min.

II.2.7. Effet du temps de floculation

À partir de la **Figure 75** qui représente l'effet de l'agitation lente sur le processus de floculation, il est clair que l'élimination de la DCO a atteint 49,08 % pendant l'utilisation d'un temps de contact de 10 min. Le pourcentage de la DCO a augmenté à 83,54 % lorsque la durée du contact lente a été maintenue à 50 min. Donc comme on peut voir, il y a eu une réduction importante de la DCO. En revanche, une augmentation supplémentaire du temps de contact au-dessus de 50 min n'a pas entraîné d'augmentation supplémentaire du TAB de la DCO, mais on a remarqué surtout une forte diminution à 66,44%. La variation du temps d'agitation a fait en sorte que l'efficacité de l'élimination de la coloration et de la CE semble constante. Mais, il est important de noter que la durée de contact optimale qui a permis une élimination maximale de ces deux paramètres était de 30 min, donc on peut distinguer deux stades différents ; un stade qui montre une croissance graduelle de TAB de la Do de 96,61 à 97,28 et de la CE de 10,68 à 12,20 % avec l'augmentation du temps de contact de 10 à 20 min et un autre stade qui agit négativement sur les TAB et qui correspond à la marge de 30-60 min. Les résultats montrent que la floculation nécessite un temps de contact beaucoup plus important par rapport à la coagulation pour un meilleur rendement, ceci peut être rendu au fait qu'un temps plus long fournit plus de chances de former de grands flocs stables. Une étude qui compare des performances de coagulation utilisant des coagulants naturels par rapport aux

coagulants chimiques a indiqué que le pourcentage d'élimination de la turbidité a été amélioré en augmentant le temps de floculation pour la FN (Elsayed et al., 2020). Antov et al., 2018 ont maintenu l'agitation de floculation pendant 30 min pour une meilleure élimination de la turbidité des effluents synthétiques par *Quercus robur* comme source de coagulants naturels et ils ont obtenu un taux d'abattement maximal de 42% (Antov et al., 2018). L'étude de Manikandan et al., 2021 à montrés que l'utilisation du FN à une vitesse lente de 40 tr.min^{-1} pendants 20 minutes permet l'élimination de 79.6 de la turbidité et 41.3 de la DCO des eaux de surface d'un lac (Manikandan et al., 2021). Les résultats que nous nous trouvons dans notre étude présentent des valeurs plus importantes par rapport à l'étude de Manikandan et al., 2021, cela montre que l'addition d'HE comme aide coagulant semble être efficace pour le traitement des effluents fortement chargés.

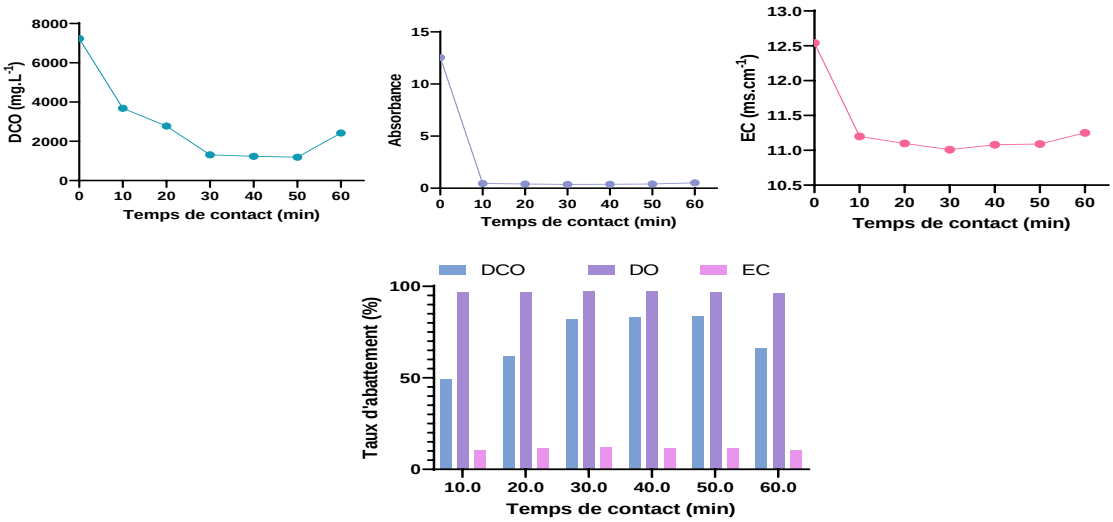


Figure 75. Effet des différentes périodes d'agitation de floculation sur la variation de la DCO, l'absorbance et la conductivité électrique. Conditions opératoires : volume traité=200 mL, pH=4, [FN]= 1,25 g.L^{-1}, vitesse de coagulation= 170 tr.min^{-1}, temps de coagulation=7 min, [HE]= 0,4 g.L^{-1}, vitesse de floculation=20 tr.min^{-1}, **(temps de floculation=10-60 min)**.

II.3. Sulfate d'aluminium

II.3.1. Effet du pH de la coagulation

La **Figure 76** représente l'efficacité de l'alun (SA) sur l'élimination de certains polluants typiques de l'effluent composite de la tannerie (TEM) en fonction du pH initial qui a été varié dans une marge de (2-10). Comme le montre les résultats obtenus, les trois paramètres étudiés à savoir la DCO, la couleur et la CE présentent des valeurs maximales de l'ordre de 2331,93 mg.L^{-1}, 1,14 et 11,42 mS.cm^{-1} à un pH fortement acide de 2 et lorsque le pH est augmenté successivement aux valeurs de 4, 6 et 8 la DCO et la couleur tendent à diminuer considérablement à des valeurs de 2195,57, 2156,18 et 1974,36 et de 1,23, 0,32 et 0,167 respectivement pour atteindre des TAB maximaux de 92,15 et de 99,38 % respectivement. Au pH optimal de 8, l'élimination de la DCO et la couleur semble être moins efficace au milieu fortement basique et cela est indiqué par la diminution des

TAB correspondant au pH 10. Autrement dit, à pH neutre les ions Al^{3+} établirent une liaison avec les ions OH^- afin de produire un complexe d'hydroxyde d'aluminium. Ce dernier avec sa grande capacité d'adsorber les substances colloïdales dans les effluents industriels portant généralement des charges électriques négatives, favorise la formation d'une double couche électrique pour déstabiliser les particules. Nous avons obtenu le même type de résultats pour la conductivité électrique, mais l'élimination maximale de ce paramètre a été observée à un pH plus élevé par rapport à la DCO et la couleur et avec un pH 10 on note un TAB de 45,36 %. Dans cette série d'études, on peut révéler nettement que l'alun fonctionne assez efficacement pour éliminer la couleur et la DCO et son efficacité est améliorée avec pH 8. Cependant, il n'est pas aussi bon pour élimination de la CE, on peut dire qu'il présente une efficacité moyenne. Ces résultats sont en accord avec une autre étude qui indique que les valeurs de pH acide nécessitent une forte concentration en alun pour une meilleure clarification des effluents (Malik, 2018). Saritha et al., 2015 qui ont trouvés que la performance de SA a été plus élevée à pH 7, ont également indiqué que l'augmentation ou la diminution du pH initial affecte non seulement la charge de surface des coagulants, mais aussi la stabilisation de la suspension (Saritha et al., 2015). Une étude qui traite les effluents de tannerie par le sulfate d'aluminium comme agent coagulant a trouvé que l'élimination maximale de la DCO qui est de 41% peut être obtenue à un pH initial de 8 (Butool et al., 2018).

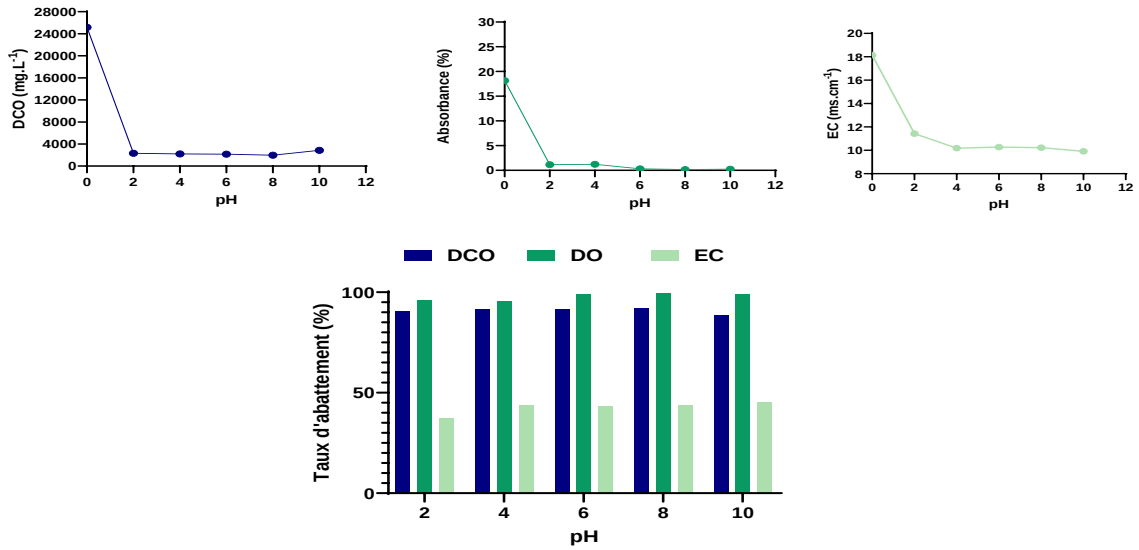


Figure 76. Effet des différents pH sur la variation de la DCO, l'absorbance et la conductivité électrique. Conditions opératoires : volume traité=200 mL, **(pH=2-10)**, [SA]= 3,75 $g.L^{-1}$, vitesse de coagulation= 150 $tr.min^{-1}$, temps de coagulation= 5min, [HE]= 0,8 $g.L^{-1}$, vitesse de floculation=25 $tr.min^{-1}$, temps de floculation =20 min.

II.3.2. Effet de la concentration de l'agent coagulant

Les résultats de l'élimination de la DCO, la Do et la CE de l'effluent de la tannerie en fonction de la dose du coagulant SA sont présentés sur la **Figure 77**. Après avoir analysé les échantillons traités avec des quantités variables de $Al_2(SO_4)_3$, il a été observé que les concentrations de la DCO diminuent avec l'augmentation de la dose de coagulants. La concentration de ce paramètre dans

d'effluent brut a été réduite de 25168,30 à 1613,75 mg d'O_2.L^{-1} par 5 g.L^{-1} d'alun. En revanche, l'augmentation de la dose de SA à 7,5 g.L^{-1} montre une légère augmentation de la valeur de la DCO ce qui peut être dues à la saturation de la surface colloïdale à cause d'un surdosage, ceci provoque une inversion de la charge et réduit la possibilité d'agglomération. L'élimination de la couleur et la CE augmente aussi avec l'augmentation de la concentration de SA et l'obtention les TAB maximaux nécessitent des doses plus élevées en SA ; il fallait 6,25 et 7,50 g.L^{-1} pour l'abattement de 99,69 % en termes de la couleur et de 46,91 % en termes de la CE. De nombreuses études de la littérature ont trouvés des résultats similaires et ils ont indiqué qu'une surdose de SA peut aboutir à l'augmentation du taux de précipitation de l'hydroxyde d'aluminium qui entre en compétition avec l'adsorption des espèces solubles d'aluminium (III) nouvellement formées (Kumar et al., 2020) (Sun et al., 2019). Di Bella et al., 2014 ont reporté que l'efficacité d'élimination de la DCO résultant de l'ajout de Al2(SO4)3 dans un milieu neutre, augmente avec l'augmentation de la dose et accède 70%, par contre la variation de la dose de $FeCl_3$ n'affecte pas l'élimination de la DCO et présente une efficacité moins satisfaisante par rapport à SA (Di Bella et al., 2014). Les résultats que nous avons trouvés en ce qui concerne le TAB de la DCO présentent une valeur proche de la littérature, El-Khateeb et al., 2021 qui ont traiter les effluents d'épilages issus de l'activité de tannage par coagulation chimique ont trouvés un TAB de 96% (El-Khateeb et al., 2021).

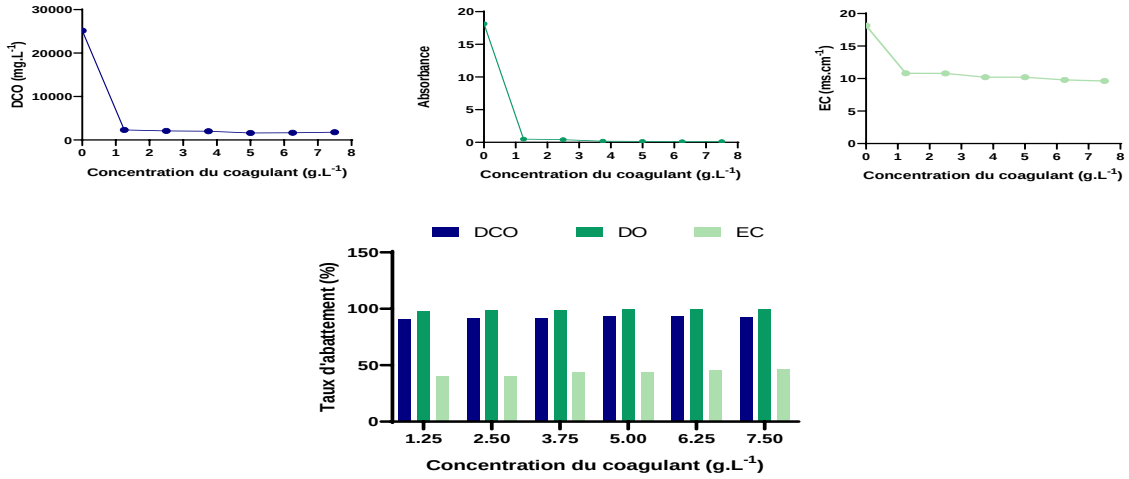


Figure 77. Effet des différentes concentrations de SA sur la variation de la DCO, l'absorbance et la conductivité électrique. Conditions opératoires : volume traité=200 mL, pH=8, **([SA]= 1,25-7,5 g.L^{-1})**, vitesse de coagulation= 150 tr.min^{-1}, temps de coagulation= 5 min, [HE]= 0,8 g.L^{-1}, vitesse de floculation=25 tr.min^{-1}, temps de floculation =20 min.

II.3.3. Effet de la vitesse de coagulation

La **Figure 78** représente l'élimination de la pollution en fonction de la vitesse de mélange de coagulation. En considérant les résultats de l'essai en jar aux quatre niveaux de mélange rapide, l'efficacité d'élimination à la vitesse de mélange de 200 tr.min^{-1} était la plus élevée. L'efficacité d'élimination de la DCO la couleur et la CE atteint 94,58, 99,33 et 46,91 %. Les courbes obtenues montrent également une tendance à la baisse des valeurs des 3 polluants avec l'augmentation de la

vitesse à un certain niveau suivie d'une augmentation justifiée par la vitesse de mélange plus élevée qui conduit à la rupture des particules agrégées. Autrement dit, avec une augmentation de la vitesse à 150, 170 et 200 tr.min^{-1}, la valeur de la DCO, la couleur et la CE a diminuée de 2013,75 mg d'O^{2}.L^{-1}, de 0,64 et de 10,16 mS.cm^{-1} à 1362,24 75 mg d'O^{2}.L^{-1}, 0,18 et 9,63 mS.cm^{-1} respectivement. Tandis que la vitesse maximale de 250 a provoqué une augmentation de ces paramètres de nouveau à une valeur de 1522,84 mg d'O^{2}.L^{-1}, 0,19 et 10,19 mS.cm^{-1}. Donc on peut dire que le mélange rapide est très important pour une homogénéisation adéquate des réactifs, mais aussi une agitation trop élevée augmente la force mécanique dans le milieu ce qui entraine une fragmentation des flocs formés surtout que ces derniers ne présentent pas une grande stabilité durant cette phase. Mazari et al., 2018 qui ont prouvé l'efficacité de la réutilisation des boues d'alun comme coagulant ont trouvé également que la vitesse idéale pour l'abattement de 90% de la DCO est de 200 tr.min^{-1} (Mazari et al., 2018). Les résultats que nous avons trouvés ne sont pas similaires aux résultats de Jagaba et al., 2020 qui ont utilisé SA à une vitesse rapide de 250 tr.min^{-1} pour l'élimination de 75,01 et 94,41 % de la DCO et la Do respectivement (Jagaba et al., 2020). Ahmad et al., 2003 ont indiqué que l'énergie mécanique se dissipe sous forme de chaleur lorsque la vitesse d'agitation dépasse 200 tr.min^{-1} (Ahmad et al., 2003). Donc on peut dire que la diminution de l'efficacité de coagulation à des vitesses trop élevées peut être due à la chaleur libérée qui provoque un cisaillement.

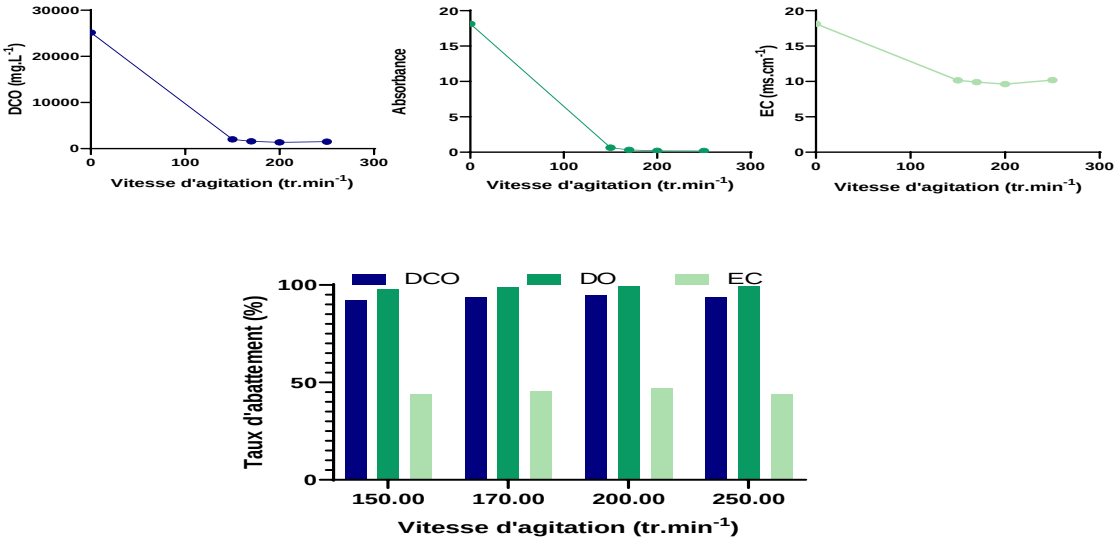


Figure 78. Effet des différentes vitesses d'agitation de coagulation sur la variation de la DCO, l'absorbance et la conductivité électrique. Conditions opératoires : volume traité=200 mL, pH=8, [SA]= 5 g.L^{-1}, **(vitesse de coagulation= 150-250 tr.min^{-1})**, temps de coagulation= 5 min, [HE]= 0,8 g.L^{-1}, vitesse de floculation=25 tr.min^{-1}, temps de floculation =20 min.

II.3.4. Effet du temps de la coagulation

Les résultats de l'expérience visant à étudier l'effet du temps de mélange rapide sur les efficacités de traitement de la DCO, la couleur et la CE sont illustrés sur la **Figure 79**. Comme le montrent les représentations graphiques, le temps de mélange minimal de 3 min augmente les efficacités de traitement de l'effluent de la tannerie pour la DCO, la Do et la CE et les TAB maximaux sont de

94,69, 99,60 et 46,80%. Une augmentation supplémentaire du temps de mélange à 5,7 et 9 min n'a entraîné qu'une diminution de l'efficacité d'élimination des trois polluants analysés, les concentrations ont augmenté à des valeurs de 1931,93 mg d'O^2.L^{-1}, 0,21 et 10,14 mS.cm^{-1} pour la DCO, la Do et la CE respectivement, après avoir atteindre des valeurs de 1334,96 mg d'O^2.L^{-1}, 0,109 et 9,65 mS.cm^{-1} au temps d'agitation fixé à 3 min l'interprétation des résultats permet de constater que la forte agitation mécanique doit être combinés avec une courte durée durant le processus de coagulation pour éviter tout type de phénomène responsable à une destruction des flocs. Les résultats que nous avons obtenus sont largement différents de ceux trouvés par Mohamad et al., 2021 qui ont fixé le temps de coagulation à 10 min pour atteindre une l'élimination maximale de la couleur et de la DCO de 82,6% et de 65,1%, respectivement (Mohamad et al., 2021). Hossain et al., 2019 qui ont maintenu la réaction de coagulation durant une minute ont indiqué également qu'une augmentation supplémentaire du temps de coagulation ne montre pas une élimination notable des paramètres physico-chimiques (Hossain et al., 2019). Ding et al., 2019 ont montré que la formation des flocs pendant la phase de coagulation se fait d'une façon plus rapide, et que cette étape se fait principalement pour créer un contact direct entre l'agent coagulant et les polluants par homogénéisation (Ding et al., 2019).

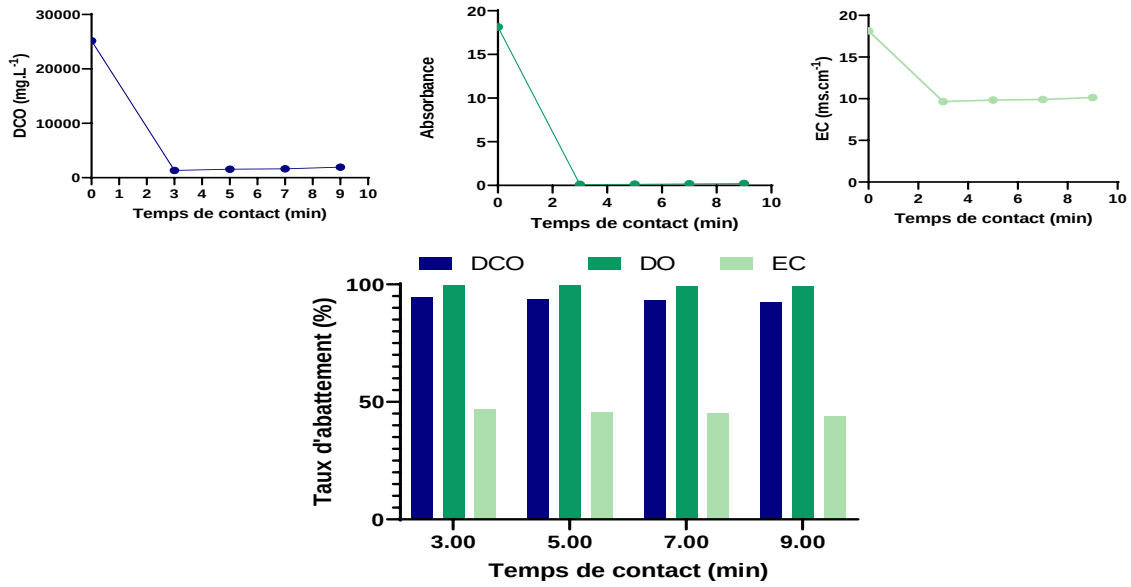


Figure 79. Effet des différentes périodes d'agitation de coagulation sur la variation de la DCO, l'absorbance et la conductivité électrique. Conditions opératoires : volume traité=200 mL, pH=8, [SA]= 5 g.L^{-1}, vitesse de coagulation= 200 tr.min^{-1}, **(temps de coagulation= 3-9 min)**, [HE]= 0,8 g.L^{-1}, vitesse de floculation=25 tr.min^{-1}, temps de floculation =20 min.

II.3.5. Effet de la concentration de l'agent floculant

La **Figure 80** illustre l'efficacité d'élimination ainsi que les TAB de la DCO, la Do et la CE en utilisant HE à différentes doses durant le processus de la floculation. Les résultats montrent généralement que l'effet de la dose d'HE n'agit pas de la même manière sur les polluants analysés. En effet, la concentration de la DCO et de la Do diminue respectivement de 1777,39 à 1634,96 mg

d'O_2.L^{-1} et de 0,11 à 0,081 avec l'augmentation de la dose d'HE de 0,2 à 0,4 g.L^{-1} et cela à permet d'atteindre un TAB optimal qui est de 93,50 % pour la DCO et de 99,70 % pour la Do. Cependant l'efficacité globale de l'élimination de ces deux paramètres subit une diminution avec l'augmentation du dosage d'HE à 0,6, 0,8, 1 et 1,2 g.L^{-1}, et comme on peut remarquer un surdosage de l'agent floculant avec une concentration de 1,2 g.L^{-1} a entraîné une diminution soudaine des TAB de la DCO et la DO à des valeurs de 90,25 et 98,87% respectivement. L'élimination de la CE a montré une efficacité optimale lors de l'utilisation du floculant HE à des doses supérieures, la concentration de ce paramètre a passé de 10,05 à 9,6 mS.cm^{-1} en augmentant la dose de 0,4 à 1,2 et le TAB maximal pour la concentration d'HE optimale de 1,2 est et de 47,07 %. De nombreuses études ont montré que les coagulants cationiques tels que les sels d'aluminium ou de fer couplés à des floculants polymères non ioniques ou anioniques conduisaient à une meilleure efficacité de traitement, car ils aident à l'agglomération des microflocs à décantation lente en flocs plus grands et plus denses (Khai Ern Lee et al., 2012; Verma and Kumar, 2016). Des chercheurs qui ont mené des études avec le SA comme coagulant et l'oxyde de calcium comme aide à la coagulation ont trouvés un TDE inférieur au pourcentage que nous avons trouvé et ils ont rapporté qu'un ajout supplémentaire de CaO au-delà de 120 mg L^{-1} a provoqué une diminution rapide de l'efficacité d'élimination à 4,96 %. (Mukhlish et al., 2016). Certains études ont rapporté que le mucilage de HE fonctionne mieux comme un agent floculant (Choong Lek et al., 2018; Mohammad Lanan et al., 2020).

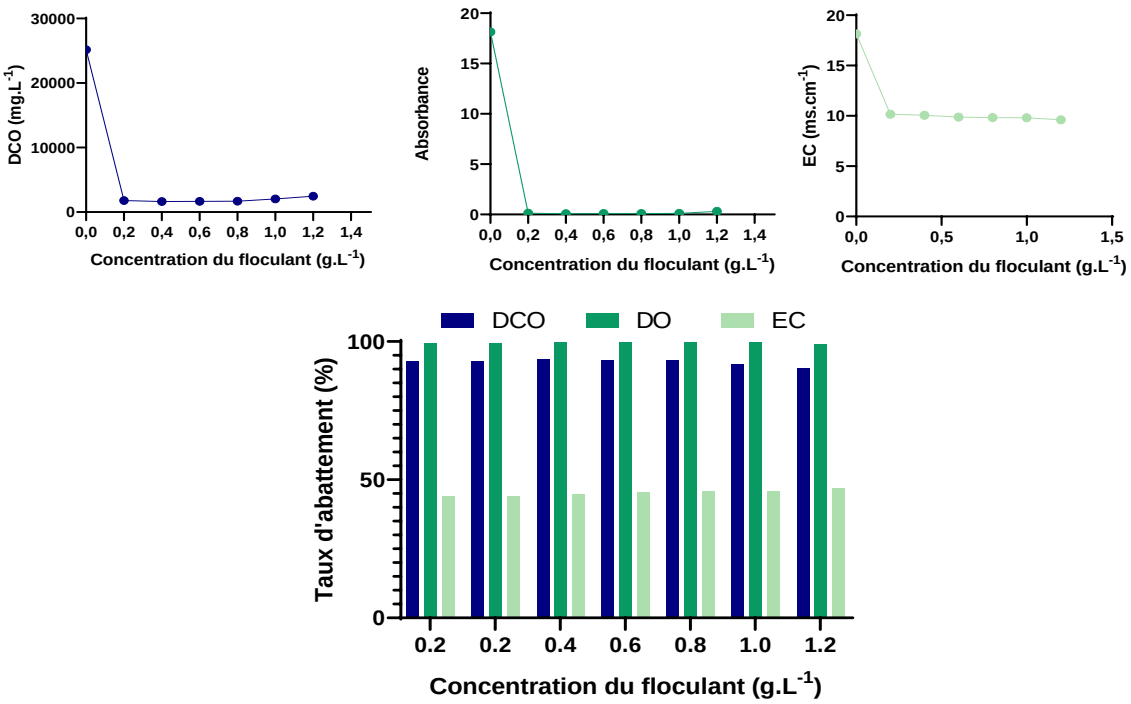


Figure 80. Effet des différentes concentrations de (HE) sur la variation de la DCO, l'absorbance et la conductivité électrique. Conditions opératoires : volume traité=200 mL, pH=8, ([SA]= 1,25 g.L^{-1}), vitesse de coagulation 200 tr.min^{-1}, temps de coagulation= 3 min, **([HE]= 0,2-1,2 g.L^{-1})**, vitesse de floculation=25 tr.min^{-1}, temps de floculation =20 min.

II.3.6. Effet de la vitesse de floculation

Les résultats des essais de floculation réalisés afin de déterminer la vitesse optimale conduisant à une réduction maximale de la DCO, la Do et la CE sont représentés sur la **Figure 81**. Comme le montre la **Figure 81**, les trois polluants ont été éliminés de manière significative de l'effluent de la tannerie pour toutes les vitesses appliquées. Mais, on peut remarquer une différence distinctive entre les valeurs obtenues, l'augmentation de la vitesse d'agitation dans l'intervalle de 15-25 tr.min^{-1} augmente l'efficacité de traitement en termes des trois paramètres et les TAB maximaux sont obtenue pour la vitesse optimale de 25 tr.min^{-1} avec des pourcentages 95,10, 99,92 et 46,91% pour la DCO, la Do et la CE respectivement, la variation de la vitesse de 25 à 35 tr.min^{-1} provoque une légère augmentation des valeurs des paramètres physico-chimiques de 1231,93 mg d'O_2.L^{-1}, de 0,02 et de 9,63 mS.cm^{-1} à 2386,48 mg d'O_2.L^{-1}, 0,09 et à 10 mS.cm^{-1} respectivement. En outre, les TAB trouvés après l'accélération de la vitesse à 35 tr.min^{-1} présentent des rendements relativement faibles par rapport à la vitesse optimale qui sont de 90,517, 99,64, 44,87 % pour la DCO, la couleur et la conductivité électrique respectivement. Lassoued et al., 2018 ont trouvés des résultats différents de ceux que nous avons trouvés, dans cette étude ils ont trouvé que la meilleure activité est observée pour une vitesse de floculation de 75 tr.min^{-1} par rapport aux deux autres niveaux 30 ou 50 tr.min^{-1} (Lassoued Ben Miled et al., 2018). L'étude qui porte sur l'élimination des solides en suspensions par la chitosane ont trouvés que la vitesse idéale pour l'amélioration de l'efficacité de la floculation consiste à 30 tr.min^{-1} (Marey, 2019). Une autre étude qui visait à l'utilisation d'un biofloculant dans le procédé de coagulation-floculation pour optimiser l'élimination du chrome de l'eau polluée à travailler également avec une vitesse lente de 20 tr.min^{-1} pour l'élimination de 94% de DCO (Taa et al., 2016).

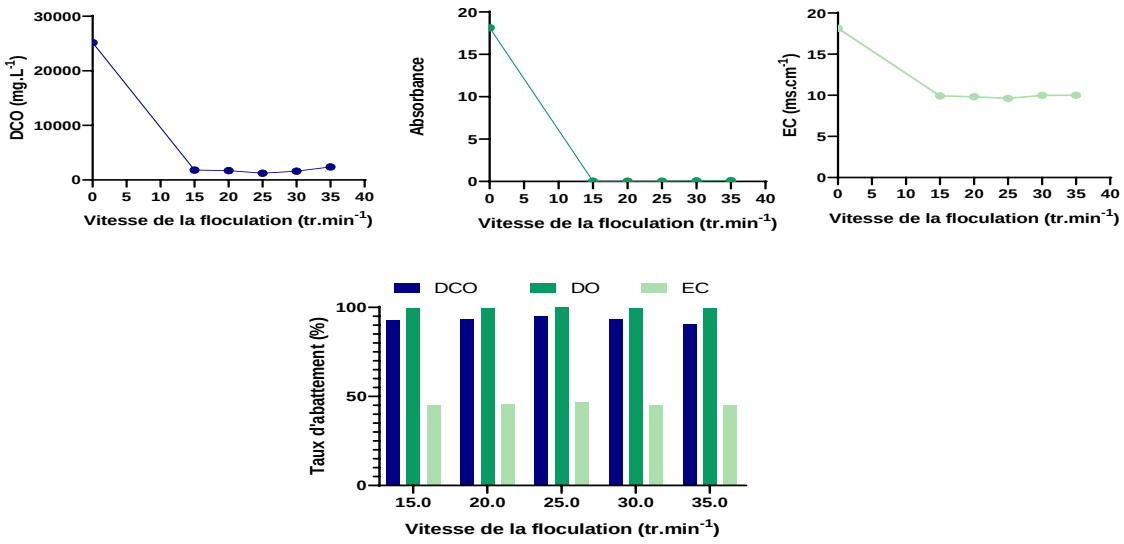


Figure 81. Effet des différentes vitesses d'agitation de floculation sur la variation de la DCO, l'absorbance et la conductivité électrique. Conditions opératoires : volume traité=200 mL, pH=8, [SA]= 5 g.L^{-1}, vitesse de coagulation= 200 tr.min^{-1}, temps de coagulation= 3 min, [HE]= 0,4 g.L^{-1}, **(vitesse de floculation=15-35 tr.min^{-1})**, temps de floculation =20 min.

II.3.7. Effet du temps de floculation

La **Figure 82** illustre l'effet du temps de floculation sur l'efficacité d'HE en regard du traitement des effluents d'une tannerie marocaine. Dans un premier temps, les valeurs de la DCO, la DO et la CE ont été éliminé efficacement en ajustant le temps de floculation à 10 min est les concentrations obtenues sont de 1583,45 mg d'O_2.L^{-1}, 0,1 et 9,73 mS.cm^{-1} respectivement, mais les concentrations optimales ont été obtenue par une légère augmentation de la période de mélange à 20 min et les valeurs trouvées sont de 1083,45 mg d'O_2.L^{-1}, 0,063 et de 9,2 mS.cm^{-1}. Donc on peut dire que cette période a été largement suffisante pour fournir plus de chances au phénomène d'agglomération permettant la formation de grands flocs stables. Il est également bien observé que la prolongation de la durée de la réaction à 60 min cause une légère diminution des TAB de la DCO, la Do et la EC de 95,69 ; 99,76 ; et de 49,28% pour le temps de 20 min à des valeurs de 92,95, 99,68 et de 43,77 % pour la durée de 60 min. En général, un temps d'agitation insuffisant peut entraîner un contact et une collision insuffisants, et il est difficile de mettre à profit l'effet de pontage provenant des floculants à longue chaîne pour l'agglomération et la croissance des flocs (Yang et al., 2011). En revanche, les flocs générés étaient faciles à briser en particules plus petites en cas de temps d'agitation excessif, surtout que les flocs régénérés avec une taille de particule plus petite et une structure plus lâche étaient observés après fragmentation (H. Li et al., 2015). Contrairement à notre étude la recherche menée par me et al., 2017 montre que le temps d'agitation de 15 min a été sélectionné comme le temps d'agitation optimal pendant la floculation pour une excellente élimination de la turbidité (Ma et al., 2017). L'étude de F. Bouatay et al., 2014 qui utilise le cactus comme biofloculant montre que la performance maximale du processus de floculation a été atteinte pour 10 minutes de temps de mélange, mais l'efficacité de la décoloration, l'élimination de la DCO et de la turbidité diminuent lorsque le temps de mélange a dépassé 10 minutes et les valeurs deviennent constantes (Bouatay and Mhenni, 2014).

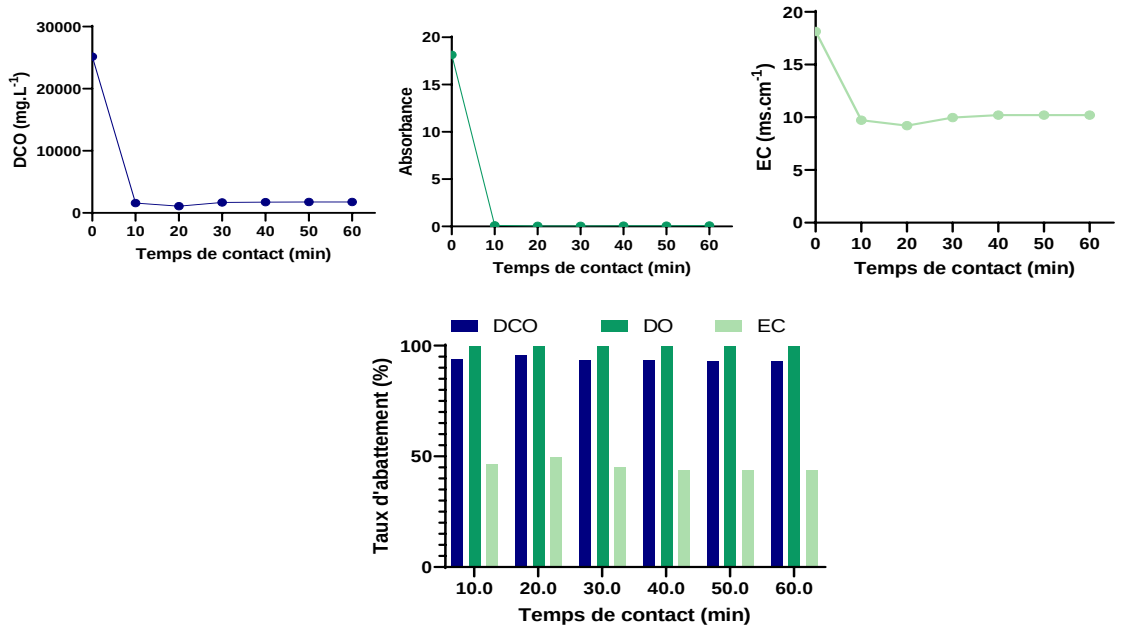


Figure 82. Effet des différentes périodes d'agitation de floculation sur la variation de la DCO, l'absorbance et la conductivité électrique. Conditions opératoires : volume traité=200 mL, pH=8, [SA]= 5 $g.L^{-1}$, vitesse de coagulation= 200 $tr.min^{-1}$, temps de coagulation= 3 min, [HE]= 0,4 $g.L^{-1}$, vitesse de floculation=25 $tr.min^{-1}$, **(temps de floculation = 10-60 min).**

II.4. Caractérisation physico-chimique de TEM après optimisation des traitements

Le **Tableau 30** représente les paramètres opérationnels des trois systèmes de coagulation-floculation après optimisation.

Tableau 30. Paramètres optimaux pour les trois systèmes de CF utilisés.

Paramètres optimaux	Sulfate d'aluminium	*Parkinsonia aculeata*	*Funegrec*
pH	8	8	4
Concentration du coagulant ($g.L^{-1}$)	5	1,25	1,25
Concentration du floculant ($g.L^{-1}$)	0,4	0,6	0,6
Vitesse de coagulation ($tr.min^{-1}$)	200	170	170
Temps de coagulation (min)	3	3	7
Vitesse de floculation ($tr.min^{-1}$)	25	30	20
Temps de floculation (min)	20	20	50

Le **Tableau 31** qui présente les résultats de la caractérisation physico-chimiques après traitement montrent la grande efficacité des trois systèmes de CF utilisés pour l'épuration de TEM ;

Les TAB calculés après le traitement de TEM par le SCF à bas de PA-HE présente des valeurs élevées qui sont de l'ordre de : 100 ; 98,71 ; 99,93 ; 98,88 ; 98,21 ; 90,32 ; 93,13 ; 95,44 et de 96,08 % pour les polluants MES, DBO5, DCO, NH_4^+, NO_3^-, NO_2^-, SO_4^{2-}, PO_4^{3-} et DO respectivement.

Le SCF à base de FN-HE présentent également des valeurs appréciables et les TAB relatifs à MES, DBO5, DCO, NH_4^+, NO_3^-, NO_2^-, SO_4^{2-}, PO_4^{3-} et DO sont de 100 ; 98,60 ; 99,91 ; 97,52 ; 97,14 ; 88,78 ; 94 ; 96,93 et de 94,1% respectivement.

Le SCF à base de SA-HE a contribué d'une façon remarquable à une élimination maximale qui varie entre 98 et 100 pour MES, DBO5, DCO, NH_4^+, NO_3^-, NO_2^-, PO_4^{3-} et DO, tandis que le TAB de SO_4^{2-} présente une valeur de 89,07%

En effet, à l'entrée des systèmes, le rejet TEM présente un caractère complexe fortement riches en matière organique et minérale. Ainsi, selon **Tableau 31**, il est important de noter que les valeurs obtenues dépassent largement les normes marocaines. Cependant, ces dernières tendent à subir une baisse spectaculaire, ce qui aboutit à l'amélioration de la qualité des effluents après traitement par les trois systèmes de CF. En outre, les valeurs achevées après traitement respectent les normes législatives marocaines. En revanche, la teneur en CE dans l'effluent traité n'est pas assez importantes, son TAB ne dépasse pas 15 % pour les deux SCF à base de PA-HE et de FN-HE et il est moins de 50 % pour le SCF à base de SA-HE. Par conséquent, ceci constitue l'un des problèmes au niveau du traitement pour les trois systèmes précités. Bien que les TAB de la DCO sont de l'ordre de 99 % pour les trois influents, les valeurs de sortie restent toujours hors normes.

Tableau 31. Caractérisation physicochimique de TEM après traitement par les SCF

Paramètres	TEM brut	TEM traité par PA	TAB %	TEM traité par FN	TAB %	TEM traité par SA	TAB %	Normes marocaines
CE (mS.cm^{-1})	24,15	20,61	14,65	21,96	9,06	13,37	44,63	2,7
MES (mg.L^{-1})	6020,4	0	100	0	100	0	100	100
DBO5 (mg O_2.L^{-1})	3345,75	43	98,71	46,6	98,6	0	100	100
DCO (mg O_2.L^{-1})	37613,52	2546,6	93,22	3319,39	91, 1	2089,18	94,4	500
NH_4^+ (mg.L^{-1})	114,8	1,28	98,88	2,84	97,52	0,0094	99,99	–
NO_3^- (mg.L^{-1})	68,4	1,22	98,21	1,95	97,14	0,97	98,58	–
NO_2^- (mg.L^{-1})	11,5	1,113	90,32	1,29	88,78	0,157	98,63	–
SO_4^{2-} (mg.L^{-1})	6761,6	464,16	93,13	405,41	94	738,45	89,07	600
PO_4^{3-} (mg.L^{-1})	8,72	0,397	95,44	0,267	96,93	0,094	98,92	15
Do	23,73	0,93	96,08	1,4	94,1	0,092	99,61	–

Conclusion

Les données élaborées par ce chapitre permettent dans un premier lieu de montrer la nature amorphe et hautement carbonée des deux coagulant PA et FN et de l'agent floculant HE. Ensuite, les résultats de l'optimisation ont montré que, le choix des paramètres opératoires est un facteur clé pour obtenir le meilleur résultat et pour un bon fonctionnement des SCF. En outre, la réalisation des expériences en tenant compte les paramètres optimaux, assure une élimination quasi-totale de l'ensemble des polluants analysés et à l'exception de la CE et de la DCO, les valeurs achevées après traitement respectent les normes législatives marocaines.

Chapitre 4 : Modélisation des méthodes de traitement par le plan d'expérience

Chapitre 4 : Modélisation des méthodes de traitement par le plan d'expérience

Introduction

La méthode de surface de réponse (RSM) est une approche de conception statistique utilisée pour étudier le comportement d'un système. Cette conception expérimentale consiste à planifier et à réaliser un ensemble d'expériences afin de déterminer les principaux effets individuels et d'étudier l'interaction entre les variables d'un processus donné (Davodi et al., 2017; Gomes et al., 2017; Karri and Sahu, 2018). Les données acquises sont séparées en statistiques générées par le système lui-même et en incertitudes ou erreurs respectives présentes dans les données empiriques. On obtient un modèle statistiquement valide qui, par définition, contient des informations sur les effets des conditions expérimentales, sur la direction et sur la magnitude de la réponse mesurée. Les expériences requises sont également réalisées de manière à maximiser l'information qui peut être extraite d'un nombre limité d'expériences (Hassan Sereshti, Sadjad Bakhtiari, 2011; Taylor et al., 2012; Bayat et al., 2018).

En général, les expériences sont menées de telle sorte qu'un seul facteur est analysé, tandis que les autres sont maintenus constants. Cette procédure est appelée "un facteur à la fois". Cette méthode prend beaucoup de temps, nécessite un grand nombre d'expériences, ce qui entraîne des coûts d'étude élevés, et ne tient pas compte des interactions entre les paramètres sélectionnés (Karimifard and Alavi Moghaddam, 2018). Le principal avantage des plans d'expériences est la réduction du nombre d'expériences à réaliser, ce qui permet de réduire la consommation de matériel et le travail en laboratoire. Au cours des deux dernières décennies, parmi les nombreuses méthodes multivariées basées sur l'EOD, la méthodologie de la surface de réponse (RSM) a suscité une attention particulière, notamment pour la conception, la modélisation et l'optimisation des expériences environnementales et chimiques (Ghaedi and Vafaei, 2017; Karimifard and Alavi Moghaddam, 2018; Nidheesh et al., 2018).

I. Modélisation de l'adsorption continue pour le traitement des effluents de tannage

La méthodologie de surface de réponse (RSM) a été adoptée pour concevoir les expériences, analyser la réponse recueillie et obtenir un abattement optimal en termes de la DCO avec le plan Box-Behnken (BBD). En effet, le plan à surface de réponse « Box-Behnken » a été adopté afin de modéliser et optimiser les paramètres d'adsorption continue à savoir la granulométrie des adsorbants, la hauteur du lit adsorbant et le débit de soutirage. Un minimum de trois facteurs est requis et la gamme peut être divisée en trois niveaux (-1, 0, +1). Les facteurs codés du Plan d'expérience ainsi que leurs niveaux pour l'expérience d'adsorption sont présentés dans le **Tableau 32**.

Tableau 32. Niveaux des facteurs pour les trois adsorbants utilisés.

ADSORBANTS	FACTEURS CODES	NIVEAUX		
	Niveaux codés	**-1**	**0**	**+1**
SABLES MARINS	GS : Granulométrie des sables (µm)	100	250	400
	DS : Débit de soutirage (mL.min^{-1})	10	62,5	115
	HS : hauteur du lit adsorbant (cm)	3	9	15
CENDRES DE MACHEFERS	GC : Granulométrie des cendres de mâchefers (µm)	100	250	400
	DC : Débit de soutirage (mL.min^{-1})	10	62,5	115
	HC : hauteur du lit adsorbant (cm)	3	9	15
CENDRES VOLANTES	GC : Granulométrie des cendres volantes (µm)	100	250	400
	DC : Débit de soutirage (mL.min^{-1})	10	62,5	115
	HC : hauteur du lit adsorbant (cm)	3	9	15

Un modèle mathématique du second ordre fourni par le plan de Box Behnken et qui relie la réponse Y aux facteurs sélectionnés a été appliqué pour prédire le taux d'abattement de la DCO pour les trois adsorbants SM, CM et CV et pour évaluer les données empiriques (**Équation *4***).

Équation 4 :

$$Y = a_0 + \sum a_i x_i + \sum a_{ii} x_i^2 + \sum\sum a_{ij} x_i x_j$$

Où Y est la réponse prédite pour le taux d'abattement de la DCO (%), xi et xj sont des variables indépendantes codées et a0, ai, aii, et aij sont les coefficients de l'interception, l'effet linéaire, l'effet carré et l'effet d'interaction, respectivement.

I.1. Modélisation de l'adsorption par les sables marins avec les plans d'expériences

I.1.1. Analyse et validation statistique du modèle postulé par le plan expérimental BBD

I.1.1.1. Construction de la matrice d'expérimentation et présentation des réponses mesurées et prédites

Le **Tableau 33** présente la matrice expérimentale BBD à trois facteurs avec les réponses mesurées et les réponses prévues. Le plan composé de 15 expériences a été réalisé pour optimiser les niveaux des facteurs indépendants sélectionnés, à savoir, la granulométrie des sables marins (GS), le débit de soutirage de l'influent traité par les sables marins (DS) et la hauteur du lit à sable (HS). Les expériences ont été menées dans un système expérimental constitué d'une colonne en verre, avec un diamètre interne de 3 cm et une hauteur de 50 cm. Un volume initial de 200 mL de l'effluent composite de la tannerie a été percolé dans un sens de flux descendant et en continu à travers la colonne pour chaque expérience et l'influent traité était recueilli à un temps prédéfini. Deux répétitions ont été effectuées dans des conditions identiques pour chaque expérience et les résultats sont présentés sous forme de valeur moyenne. La gamme de chaque facteur a été décidée en se basant sur les études préliminaires. Après le processus d'adsorption continue, le taux d'élimination de la DCO (% DCO) a été déterminé en utilisant **Équation *5***.

Équation 5 :

$$\%\, DCO = \frac{Ci - Cf}{Ci} \times 100$$

Ci et Cf sont successivement la concentration initiale et la concentration finale de la DCO dans l'effluent, exprimée en mg d'O_2.L^{-1}.

Tableau 33. Matrice expérimentale des sables marins avec réponses mesurées et réponses prévues.

OrdEssai	GS	DS	HS	% DCO observée	% DCO prédite
11	250	115	15	65,03460	61,69861
12	100	62,5	3	72,36680	67,93401
1	400	62,5	15	65,60800	70,04079
13	250	10	3	48,40670	51,74269
6	250	115	3	28,84250	35,81421
4	400	115	9	51,63850	50,54170
15	250	62,5	9	62,74110	63,13490
3	250	10	15	85,58920	78,61749
5	100	10	9	90,14140	91,23820
9	400	62,5	3	48,78900	42,91409
7	100	62,5	15	87,69160	93,56651
14	100	115	9	86,04090	83,50198
10	250	62,5	9	64,16580	63,13490
8	250	62,5	9	62,49780	63,13490
2	400	10	9	73,11390	75,65283

I.1.1.2. Comparaison entre les réponses mesurées et les réponses prédites

La **Figure 83** représente les données réelles qui ont été obtenues expérimentalement, et la réponse prédite qui a été fournie par le modèle RSM. Comme le montre les résultats de la **Figure 83** et du **Tableau 33**, les données obtenues révèlent une bonne corrélation entre le pourcentage de la DCO observé et celui prédit. Ainsi, tous les points se situent sur la diagonale entre la valeur prédite et la valeur réelle. Les chercheurs Rai et al,. 2019 ont montré qu'une bonne similitude entre les valeurs observées et les valeurs prédites témoigne de la forte adéquation du modèle relatif au processus d'optimisation (Rai et al., 2019).

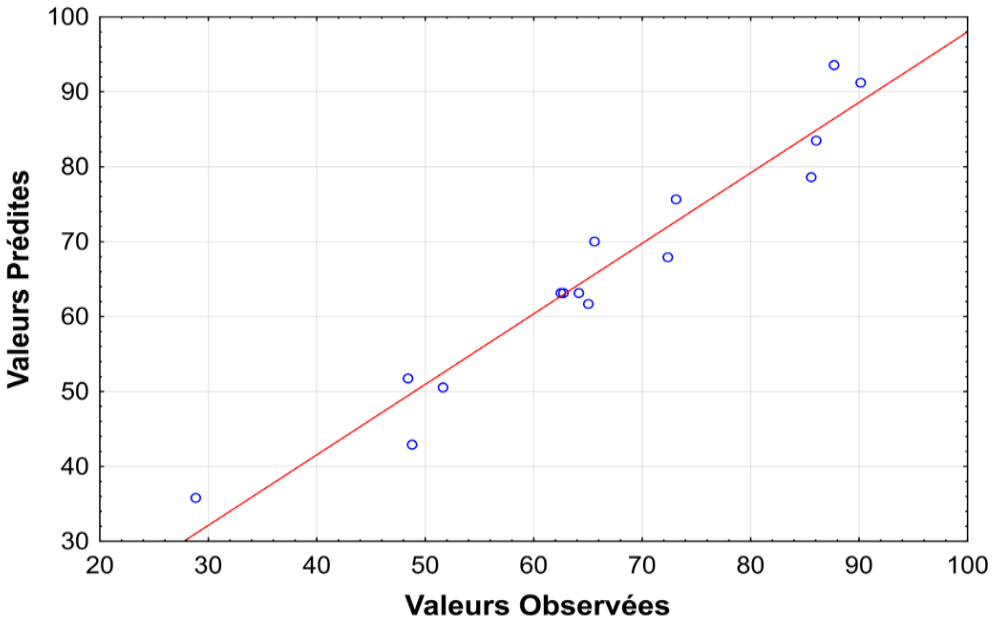


Figure 83. Corrélation entre les réponses observées et les réponses prédites.

I.1.1.3. Analyse mathématique des variances

Le test de signification du modèle de régression pour la réponse a été évalué et les résultats des tests ANOVA sont présentés dans le **Tableau 34**. Les données générées montrent que le modèle développé fournit une bonne évaluation et analyse de l'adsorption de la DCO sur la surface des sables marins. En effet, on peut confirmer l'adéquation du modèle par la faible valeur de p égale à 0,0013 et par la valeur F qui est supérieure à la valeur P et qui est de 8,86. (Sugashini and Begum, 2013) ont trouvé des principes similaires. La valeur F de l'absence d'ajustement de 81,03 implique que l'absence d'ajustement n'est pas significative par rapport à l'erreur pure (Rai et al., 2019). En générale plus le coefficient de détermination R^2 est proche de 1, plus le modèle prédit est robuste (Ten et al., 2019). La valeur de R^2 et R^2 ajustée s'est avérée être de 0,94 et de 0,83 respectivement, ce qui indique que les données réelles ont été corrélées avec succès au modèle proposé. Le **Tableau 34** de l'ANOVA montre également que la réponse, en utilisant les termes linéaires c'est-à-dire (GS (p=0,004), DS (p=0,02), HS (p=0,003)) possède le grand impact avec des valeurs P très faibles (p<0,05). À part l'effet quadratique (GS^2 (p=0,02)) qui est acceptable, les autres termes quadratiques (DS^2 (p=0,95) et HS^2 (p=0,13)) ne sont pas significatifs. Ainsi, les effets interactifs à savoir (GS*DS (p=0,26), GS*HS (p=0,91), DS*HS (p=0,94)) n'étaient pas significatives pour l'abattement de la DCO avec des valeurs P très importantes (p>0,05). Par conséquent, ces combinaisons ne doivent pas être utilisées comme variables dans le processus d'adsorption continue pour les sables marins.

Tableau 34. Analyse des variances et statistiques relatives au modèle.

Source	DL	Somme des carrés	Carré moyen	Valeur F	Valeur de p
Modèle	9	3904,670	433,852	8,864347	0,013543
GS	1	1178,340	1178,340	24,07551	0,004449
GS^2	1	520,426	520,426	10,63321	0,022424
DS	1	539,474	539,474	11,02239	0,021008
DS^2	1	0,190	0,190	0,00387	0,952787
HS	1	1391,767	1391,767	28,43619	0,003108
HS^2	1	150,917	150,917	3,08350	0,139442
GS*DS	1	75,472	75,472	1,54202	0,269389
GS*HS	1	0,558	0,558	0,01140	0,919108
DS*HS	1	0,245	0,245	0,00501	0,946314
Erreur	5	244,718	48,9435		
Inadéquation de l'ajustement	3	243,0938	81,03127	99,80882	0,009936
Erreur pure	2	1,623	0,811865		
Total	14	4149,39			

I.1.1.4. Données de régression et ajustement de l'équation polynomiale du second ordre

Le **Tableau 35** représente l'analyse de régression du plan d'expérience effectuée grâce au Test de Student**.** Les valeurs, du test T qui peuvent être calculés en divisant les coefficients par l'erreur standard correspondante, ont été analysées pour comprendre le modèle d'interaction des variables (Wu et al., 2020). D'après les résultats obtenus, on peut dire que l'effet linéaire HS représente le coefficient correspondant le plus significatif avec la plus grande valeur du test T (5,33), suivi de GS et de DS qui présentent aussi des valeurs de test T de (-4,90 et -3,32) respectivement. Le coefficient correspondant de l'effet quadratique significatif GS^2 présente une valeur du test T comparable avec l'effet linéaire de DS qui est de -3,26. Selon Podstawczyk et al., 2015, les valeurs négatives et positives des coefficients représentent, l'effet antagoniste et synergique respectivement de chaque terme du modèle sur la réponse du système (Podstawczyk et al., 2015).

Tableau 35. Données de régression des moindres carrés liés à l'abattement de la DCO.

Terme	Coefficients	Écart type	Valeur T- student	Valeur p
Constante	66,9386	2,019561	33,14512	0,000000
GS	-12,1364	2,473447	-4,90668	0,004449
GS^2	-5,9361	1,820407	-3,26086	0,022424
DS	-8,2118	2,473447	-3,32000	0,021008
DS^2	-0,1133	1,820407	-0,06224	0,952787
HS	13,1898	2,473447	5,33256	0,003108
HS^2	3,1966	1,820407	1,75599	0,139442
GS*DS	-4,3437	3,497982	-1,24178	0,269389
GS*HS	0,3735	3,497982	0,10679	0,919108
DS*HS	-0,2476	3,497982	-0,07078	0,946314

Dans ce travail, pour évaluer les effets des trois principaux facteurs indépendants sur l'efficacité de l'élimination de la DCO, une méthode de régression non linéaire a été utilisée pour ajuster le polynôme du second ordre aux données expérimentales et pour identifier les termes pertinents du modèle. En ignorant les variables non significatives et en considérant tous les termes linéaires, les termes carrés et les éléments d'interaction linéaire par linéaire, le modèle de réponse quadratique peut être décrit comme suit (**Équation 6**).

Équation 6:

$$\%\boldsymbol{DCO} = 66.93 - 12.13\ GS - 8{,}21DS + 13{,}1\ HS - 5{,}93\ GS * GS$$

Le diagramme de Pareto (**Figure 84**) présente les résultats de la régression du plan d'expérience sous forme graphique. Ce dernier, confirme les résultats du **Tableau 35** et montre également que l'ordre d'influence des paramètres est le suivant : HS > GS > DS > GS^2. Le terme linéaire HS est le seul facteur ayant un effet positif sur l'efficacité de l'adsorption continue par les sables marins. Tandis que les autres termes significatifs GS, DS et GS^2 affectent la performance du processus entier, mais avec un effet négatif.

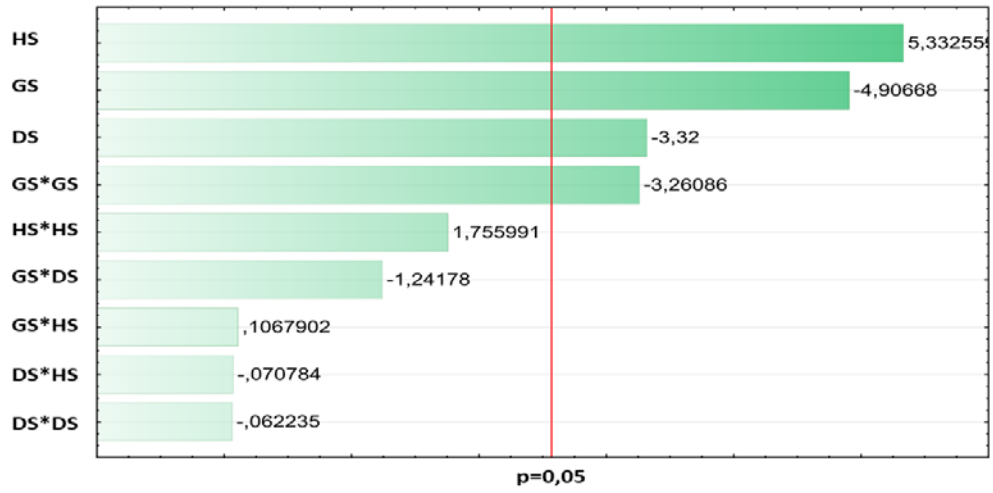


Figure 84. Diagramme de Pareto des effets normalisés (α=5%).

I.1.2. Représentation graphique du modèle validé et optimisation de la réponse

I.1.2.1. Diagrammes de surface et de contour

Pour mieux cibler les facteurs clés de l'adsorption continue et pour comprendre ses caractéristiques intrinsèques (Guyo et al., 2017), des graphiques de surface de réponse tridimensionnelle ont été générés tout en variant trois paramètres individuels et indépendants comme la granulométrie, la hauteur du lit et le débit de soutirage dans leurs plages expérimentales correspondantes. L'interaction de deux paramètres sur le TAB de la DCO a été étudié et les courbes de niveau du diagramme de contour ont été également tracées pour étudier la relation entre les paramètres d'optimisation et le pourcentage de d'abattement de la DCO (**Figure 85**).

Les surfaces 3-D et les courbes de niveau 2-D pour l'interaction entre la granulométrie du sable et le débit de soutirage sont présentées sur la **Figure 85** (A et D). De manière générale, on constate que l'efficacité d'élimination de la DCO présente une performance de 100 % pour la taille granulaire dans l'intervalle de 80-100 µm, quelle que soit la valeur du débit de soutirage ; autrement dit l'effet de débit est masqué à faible taille granulaire (Sakr et al., 2015). En revanche, l'augmentation parallèle de la GS et du débit DS provoque la diminution des TAB de la DCO et le pourcentage le plus faible qui est inférieur à 50 % peut être obtenu avec une granulométrie de 400 µm et un débit de soutirage de 120 $mL.min^{-1}$. Donc, on peut dire que les facteurs GS et DS exercent un effet synergétique pour réduire la performance du lit adsorbeur aux SM.

Les diagrammes de surface et de contour B et E de la **Figure 85** illustrent l'effet interactif HS-DS. L'interprétation des résultats obtenus montre que la diminution de HS combiné avec l'augmentation du DS affecte le système d'adsorption continue en diminuant le pourcentage d'élimination de la DCO à un pourcentage inférieur à 42 %. La hauteur de 15 cm permet d'obtenir un TAB de la DCO supérieur à 80%, mais l'obtention de cette valeur est conditionnée par l'ajustement du débit de soutirage dans un intervalle de 0-25 $mL.min^{-1}$. Au-delà de cet intervalle, le TAB de la DCO peut diminuer jusqu'à 62 %. Donc, on peut déduire que l'effet interactif HS-DS agit sur l'abattement de la DCO d'une manière antagoniste, c'est-à-dire l'amélioration de la performance d'élimination de la DCO nécessite une augmentation de HS et une diminution de DS (Sathvika et al., 2016). Selon des recherches de la littérature, les prédictions des graphes d'interactions obtenus dans le modèle de réponse et de surface ont montré que l'efficacité d'élimination de l'orange brillant était maximale à une profondeur de lit de 15 cm et à un débit de 0,45 $L.h^{-1}$ (Hanumanthu et al., 2021).

Les diagrammes C et F de la **Figure 85** qui représente l'effet interactif GS-HS sur l'abattement de la DCO montrent que la fixation de GS dans un intervalle de 80-100 µm et l'augmentation de HS au-delà de 10 cm permettent une meilleure optimisation pour obtenir un TAB maximal de 100% de la DCO. Les résultats montrent aussi que la performance épuratoire des SM augment avec l'augmentation de la hauteur et avec la diminution de la taille granulaire, indiquant un effet antagoniste entre ces deux facteurs. Le pourcentage d'élimination minimale de la DCO avec une valeur inférieure à 36 % peut être enregistré pour la faible valeur de HS inférieur à 4 cm et pour la granulométrie des sables qui dépasse 200 µm de diamètre. Plusieurs études ont montré des résultats similaires en ce qui concerne les conditions optimales dans les systèmes d'adsorption continue à lit fixe (Elmountassir et al., 2019) (Lim and Aris, 2014)

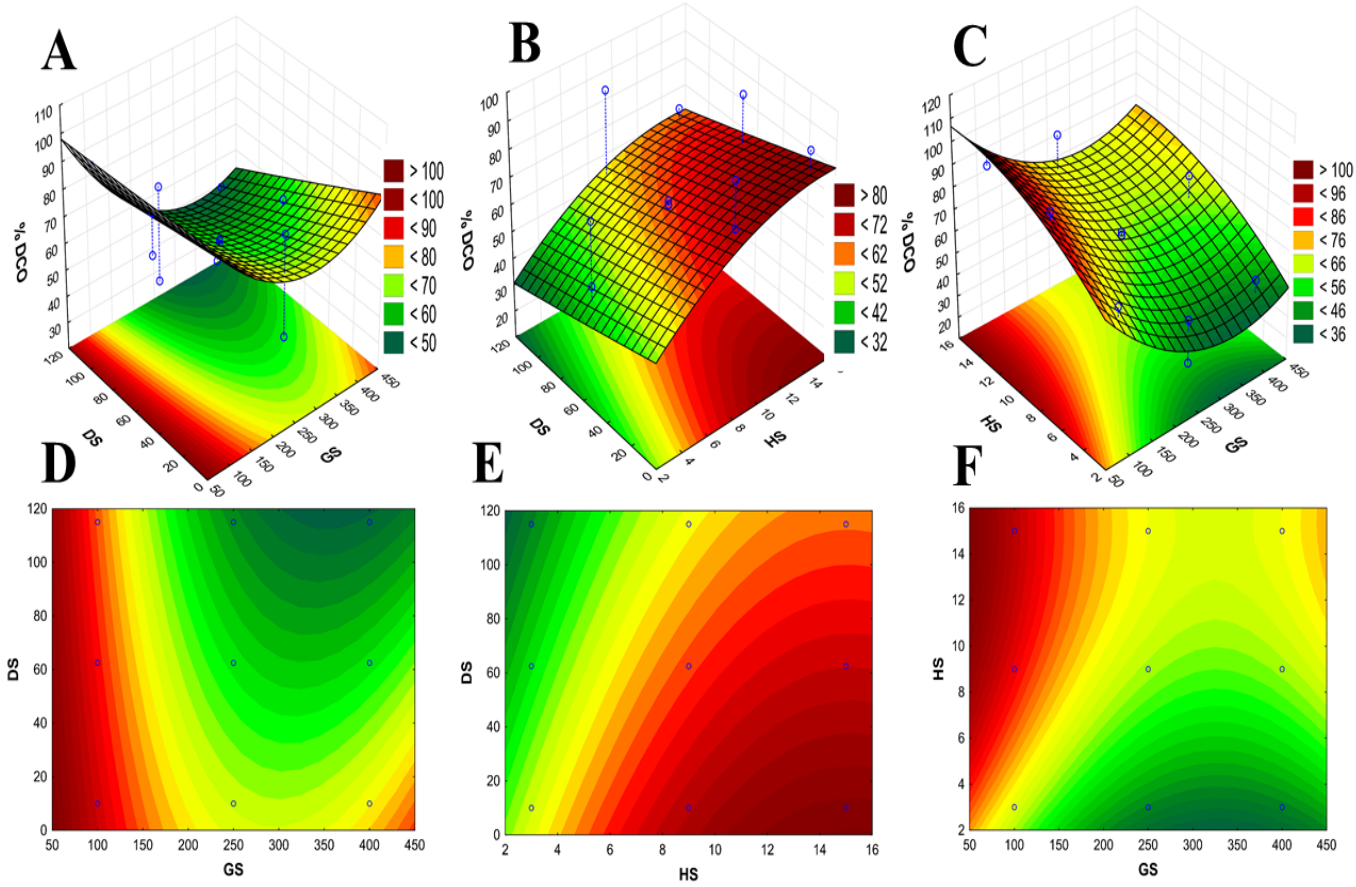


Figure 85. Diagramme 3-D et diagramme de contour de l'effet de la granulométrie des sables marins (GS), la hauteur du lit à sables (HS) et du débit de soutirage (DS) sur l'abattement de la DCO.

I.1.2.2. Optimisation de l'abattement de la DCO par le système adsorbeur à sables marins

L'optimisation des variables du système d'adsorption continue, sur les SM pour maximiser l'élimination de la DCO, a été réalisée en utilisant le modèle quadratique dans la gamme expérimentale étudiée des différents termes du processus et les résultats obtenus sont représentés sur la **Figure 86**. Afin de trouver les conditions optimales du procédé de traitement utilisé avec le TAB de la DCO le plus élevé, une optimisation numérique a été réalisée à l'aide du logiciel STATISTICA.12. D'après les données de la **Figure 86**, on peut déduire que la capacité d'adsorption maximale en termes de la DCO était de 91,56 % pour une granulométrie des SM de 100 µm, une hauteur du lit adsorbeur à SM de 15 cm et un débit de soutirage de 88,75 mL.min^{-1}.

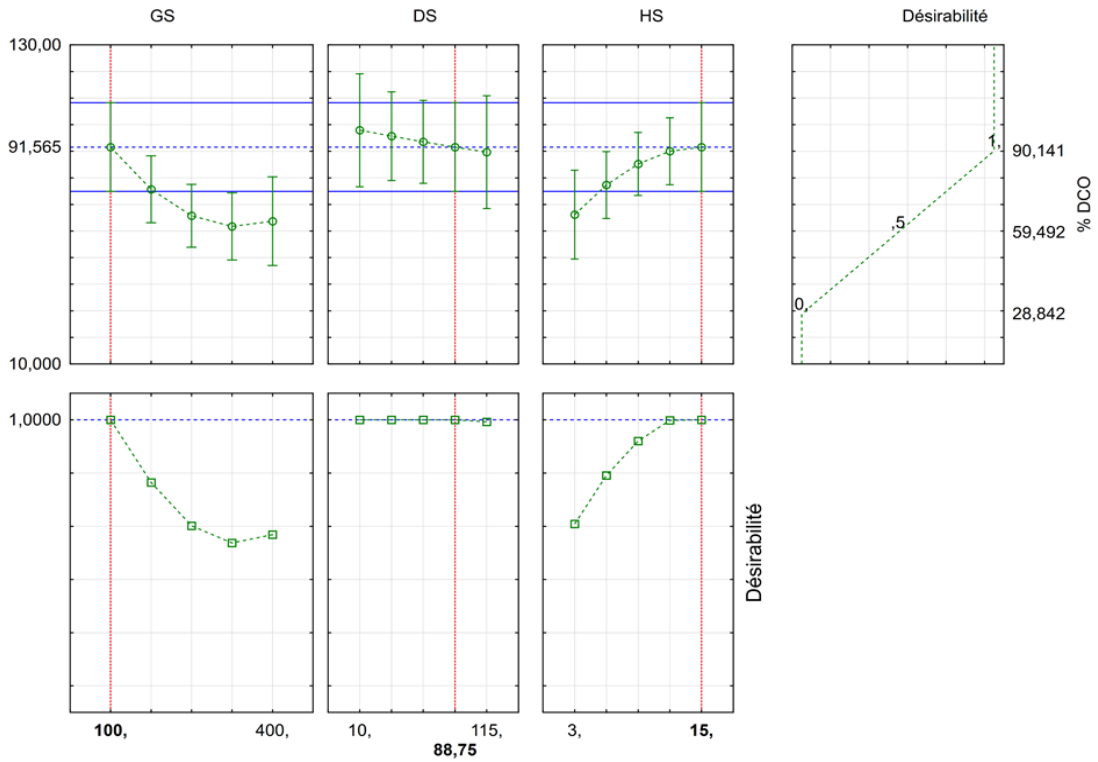


Figure 86. Courbe de désirabilité pour l'optimisation de l'abattement de la DCO.

Les résultats qui permettent la validation de la configuration établie par le logiciel sont représentés sur le **Tableau 36**. En effet, pour confirmer la validité du modèle, trois expériences de confirmation ont été menées aux conditions optimales prédites afin de maximiser le TAB de la DCO, dont la moyenne des trois tests de sorption supplémentaires a été calculée. Les expériences de confirmation dans des conditions optimales ont indiqué une capacité d'adsorption de 90,98 %. Ce pourcentage présente une valeur proche de celle optimisée par le logiciel et qui est de 91,56 %. Ceci désigne l'adéquation et la précision du modèle.

Tableau 36. Désirabilité des paramètres étudiés pour maximiser la réponse et la validation des expériences de laboratoire.

Facteurs	GS (µm)	HS (cm)	DS (mL.min^{-1})	Abattement de la DCO %
Prévisions du modèle	100	15	88,75	91,56
Validation du modèle	100	15	88,75	90,98

I.2. Modélisation de l'adsorption par les cendres de mâchefers avec les plans d'expériences

I.2.1. Analyse et validation statistique du modèle postulé par le plan expérimental BBD

I.2.1.1. Construction de la matrice d'expérimentation et présentation des réponses mesurées et prédites

Le **Tableau 37** représente la matrice expérimentale d'un plan à trois facteurs et à trois niveaux, les réponses expérimentales mesurées et les réponses prévues par le logiciel STATISTICA 12, avec le nombre d'expériences N=15. Les expériences ont été conçues dans un ordre aléatoire avec des répétitions au centre permettant le calcul d'une estimation de l'erreur expérimentale. Le modèle polynomial postulé a permis d'estimer les interactions des facteurs indépendants sélectionnés, à

savoir, GC, DC et HC ainsi que les effets quadratiques afin d'obtenir la performance maximale pour une surface de réponse. Les expériences ont été menées dans des conditions identiques à ceux adoptés pour le système d'adsorption continue sur les SM et elles ont étés réalisées en duplicata afin d'exprimer les résultats de la réponse mesurée sous forme de valeurs moyennes.

Tableau 37. Matrice expérimentale des cendres de mâchefers avec réponses mesurées et réponses prévues.

OrdEssai	GC	DC	HC	% DCO observée	% DCO prédite
1	400	62,5	3	63,3501907	64,2950
2	250	115	15	85,7965763	87,2417
3	400	62,5	15	86,6078914	88,2964
4	250	115	3	59,1313519	61,3202
5	250	10	3	84,4173405	82,9722
6	100	115	9	91,9490494	91,4487
7	250	10	15	92,9631933	90,7743
8	250	62,5	9	85,3909187	85,2827
9	250	62,5	9	85,4450064	85,2827
10	100	10	9	97,1820321	100,3157
11	250	62,5	9	85,0123049	85,2827
12	100	62,5	3	87,0811586	85,3926
13	400	115	9	76,8991535	73,7654
14	100	62,5	15	96,0597128	95,1149
15	400	10	9	89,5827136	90,0830

I.2.1.2. Comparaison entre les réponses mesurées et les réponses prédites

La comparaison entre les valeurs prédites et les valeurs observées présentées sur le **Tableau 37** montre que les résidus de ces derniers varient considérablement entre 0,1 et 3,1 %. Ces données rapprochées indiquent que les modèles de régression quadratique proposés convenaient pour déterminer la formulation optimale pour un meilleur abattement de la DCO sur le lit adsorbeur à CM. En outre, l'observation de la **Figure 87** montre un alignement des points par rapport à la droite obtenue ce qui permet également d'affirmer la qualité descriptive du modèle décrit.

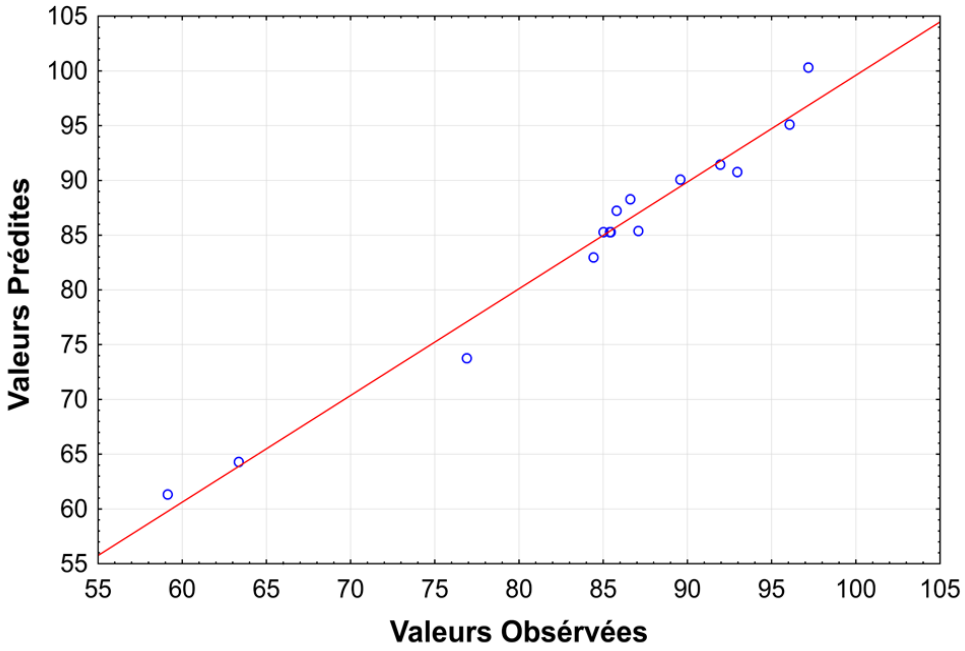


Figure 87. Corrélation entre les réponses observées et les réponses prédites.

I.2.1.3. Analyse mathématique des variances

L'analyse ANOVA qui contribue à la sélection du modèle quadratique de surface de réponse au niveau de confiance de 95% (valeur p <0,05) est représentée sur le **Tableau 38**. D'après les données générées, on peut confirmer la significativité des termes du modèle qui décrit le système d'adsorption continue sur les CM par la valeur de F élevée qui est de 21. En outre la faible valeur de p de 0,001 est inférieure à 0,05 montre également la validité du modèle de régression qui est très significatif. La valeur F de l'absence d'ajustement de 248,19 implique que l'absence d'ajustement n'est pas significative par rapport à l'erreur pure (Ten et al., 2019). Les valeurs de R^2 et de R^2 ajustée sont proches de 1 et sont égales à 0,9742 et de 0,9279 respectivement, ce qui signifie que le modèle est approprié et bien ajusté. Les résultats indiquent également que les termes du modèle linéaire de GC (p=0,001), DC (p=0,001) et HC (p=0,0004) présentent un effet très significatif sur l'abattement de la DCO par le lit adsorbeur à CM, le terme quadratique de HC^2 (p=0,018) et le terme du modèle interactif de DC-HC (p=0,02) étaient significatives, avec des valeurs P faibles (p<0,05). Les deux termes quadratiques de GC^2 (p=0,088) et DC^2 (p=0,770) ainsi que les deux termes interactifs de GC*DC (p=0,252) et GC*HC (p=0,055) ne présentent aucune significativité vis-à-vis du modèle établi.

Tableau 38. Analyse des variances et statistiques relatives au modèle.

Source	DL	Somme des carrés	Carré moyen	Valeur F	Valeur de p
Modèle	9	1569,282	174,3646	21,00828	0,001860
GC	1	389,652	389,6516	46,94707	0,001011
GC^2	1	36,848	36,8479	4,43961	0,088955
DC	1	317,131	317,1314	38,20949	0,001615
DC^2	1	0,786	0,7862	0,09472	0,770665
HC	1	568,643	568,6428	68,51279	0,000420
HC^2	1	98,579	98,5792	11,87729	0,018310
GC*DC	1	13,878	13,8778	1,67206	0,252502
GC*HC	1	50,974	50,9735	6,14153	0,055964
DC*HC	1	82,078	82,0779	9,88914	0,025531
Erreur	5	41,499	8,2998		
Inadéquation de l'ajustement	3	41,38786	13,79595	248,1998	0,004016
Erreur pure	2	0,111168	0,055584		
Total	14	1610,78			

I.2.1.4. Données de régression et ajustement de l'équation polynomiale du second ordre

Pour savoir si les coefficients de l'adsorption continue jouent un rôle explicatif dans le modèle (Kafshgari et al., 2017), une analyse de régression du plan d'expérience a été effectuée grâce au Test de Student (**Tableau 39**). À la lumière, des données générées, on peut dire que les termes linéaires présentent les plus grandes valeurs du test de Student. L'effet linéaire HC représente le coefficient correspondant le plus significatif avec la valeur du test T la plus importante (T=8,27), suivi de GC (T=-6,85) et de DC (T=-6,18). Le coefficient correspondant du terme quadratique HC^2 (T=-3,44) montre que cette effet influence également le système d'adsorption à CM, mais avec une significativité moins importante que celle des termes linéaires. L'effet interactif DC*HC (T= -3,14) agit presque de la même manière et dans le même sens que HC^2. En effet, ces deux termes significatifs se caractérisent par des valeurs du test T très proches l'une de l'autre.

Tableau 39. Données de régression des moindres carrés liés à l'abattement de la DCO.

Terme	Coefficients	Écart type	Valeur T- student	Valeur p
Constante	84,25170	0,831655	101,3060	0,000000
GC	-6,97900	1,018566	-6,8518	0,001011
GC^2	-1,57953	0,749644	-2,1070	0,088955
DC	-6,29614	1,018566	-6,1814	0,001615
DC^2	-0,23072	0,749644	-0,3078	0,770665
HC	8,43092	1,018566	8,2772	0,000420
HC^2	2,58353	0,749644	3,4463	0,018310
GC*DC	-1,86264	1,440469	-1,2931	0,252502
GC*HC	3,56979	1,440469	2,4782	0,055964
DC*HC	4,52984	1,440469	3,1447	0,025531

Une relation empirique exprimée par une équation polynomiale du second ordre, qui représente le comportement de la capacité stœchiométrique de la colonne en fonction des variables indépendantes, en ignorant les variables non significatives est indiquée ci-dessous **Équation 7**:

Équation 7:

$$\mathbf{DCO}\ \% = 84.25 - 6.97\ \mathrm{GC} - 6.29\ \mathrm{DC} + 8.43\ \mathrm{HC} + 2.58\ \mathrm{HC} * \mathrm{HC} + 4.52\ \mathrm{DC} * \mathrm{HC}$$

Le diagramme de Pareto a été utilisé pour mieux définir l'ampleur et l'importance des impacts. Ce dernier, illustre les valeurs absolues des impacts normalisés, allant de l'impact le plus important à l'impact le plus faible (**Figure 88**). Le graphique dessine également une ligne de référence pour préciser quels impacts sont statistiquement significatifs. L'interprétation de la **Figure 88** indique que l'ordre d'influence des paramètres est le suivant : HC > GC > DC > HC^2 > DC*HC. Le diagramme montre également que les termes HC, HC^2 et DC*HC agissent en synergie pour maximiser la réponse. Tandis que les termes GC et DC agissent en synergie pour minimiser la réponse.

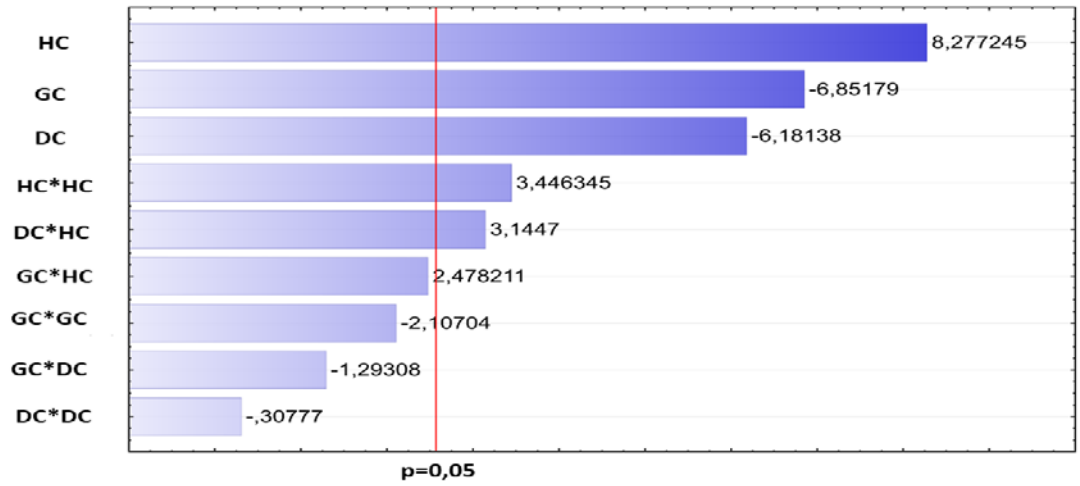


Figure 88. Diagramme de Pareto des effets normalisés (α=5%).

I.2.2. Représentation graphique du modèle validé et optimisation de la réponse

I.2.2.1. Diagrammes de surface et de contour

Des tracés de courbes de surface de réponse (**Figure 89** (A, B et C)) et des diagrammes de contours (**Figure 89** (D, E et F)) ont été réalisés pour évaluer les relations interactives entre les trois facteurs indépendants à savoir GC, HC et DC et la réponse dépendante % DCO. Les effets des interactions DC-GC, HC-DC et HC-GC sur le TAB de la DCO illustrée sur les graphes (A), (B) et (C) de la figure 7 respectivement montrent des interactions importantes qui se sont déroulées entre les variables et entre la capacité d'adsorption indiquée par la forme non linéaire de tous les graphes de surface de réponse 3D ; autrement dit la réponse dépend des trois variables et de leurs interactions. A partir des résultats obtenus, on peut voir également que le TAB de la DCO semble être plus significatif avec une diminution du débit et de la granulométrie et avec une augmentation de la hauteur du lit adsorbant à CM. Les résultats de Arida et al., 2016 qui ont présenté le tracé de la

surface de réponse de la capacité d'absorption au point de percée en fonction de la concentration initiale et du débit ont montré qu'une augmentation de la masse d'adsorbant avec une diminution du débit de soutirage permettait un prolongement du temps de percée et une amélioration de l'efficacité d'élimination (Arida et al., 2016).

Les courbes de niveau du diagramme de contour ont été également tracées pour étudier la relation entre les paramètres d'optimisation et le TAB de la DCO. Sur les graphes (D) de la **Figure 89**, il est évident que l'élimination de la DCO de l'effluent de la tannerie atteint un pourcentage égale à 100 % lorsqu'on diminue la granulométrie des CM à 100 µm. Cependant, l'effet du débit est masqué par la faible granulométrie qui donne un taux maximal de l'abattement de la DCO quel que soit la valeur du débit. Au-delà de 100 µm de granulométrie, la réponse la plus optimale est obtenue pour le débit le plus faible. Ceci peut être expliqué par le fait que la faible granulométrie du matériau adsorbant supprime l'effet de la grande vitesse d'échange provoqué par le haut débit de soutirage.

Le graphe (E) de la **Figure 89** montre que le pourcentage d'élimination peut achever une valeur supérieure à 90 % avec l'accroissement de la HC à 15 cm et la diminution du DC à 10 $mL.min^{-1}$. Cela est favorisé par un temps de séjour plus long et une vitesse minime. Par ailleurs, pour les lits adsorbeurs à faible hauteur inférieurs à 6 cm, on remarque évidemment que les débits élevés provoquent une diminution du pouvoir épuratoire des CM et réduit l'abattement de la DCO à une valeur inférieure à 78 %. Les résultats trouvés sont similaires à ceux de Akazdam et al qui ont montré que le TAB des colorants anioniques et cationiques augmente au fur et à mesure avec l'augmentation de la hauteur du lit adsorbant et la diminution du débit de soutirage (Akazdam et al., 2017).

Le graphe (F) de la **Figure 89** indique que l'effet combiné de la hauteur du lit adsorbant et de la granulométrie est proportionnellement inverse ; c'est-à-dire qu'une augmentation du TAB de la DCO nécessite une diminution de la granulométrie des CM à une valeur de 100 µm et l'augmentation de la hauteur du lit adsorbant à 15 cm, cela peut être attribué à l'importance du temps de séjour et l'abondance des sites actifs.

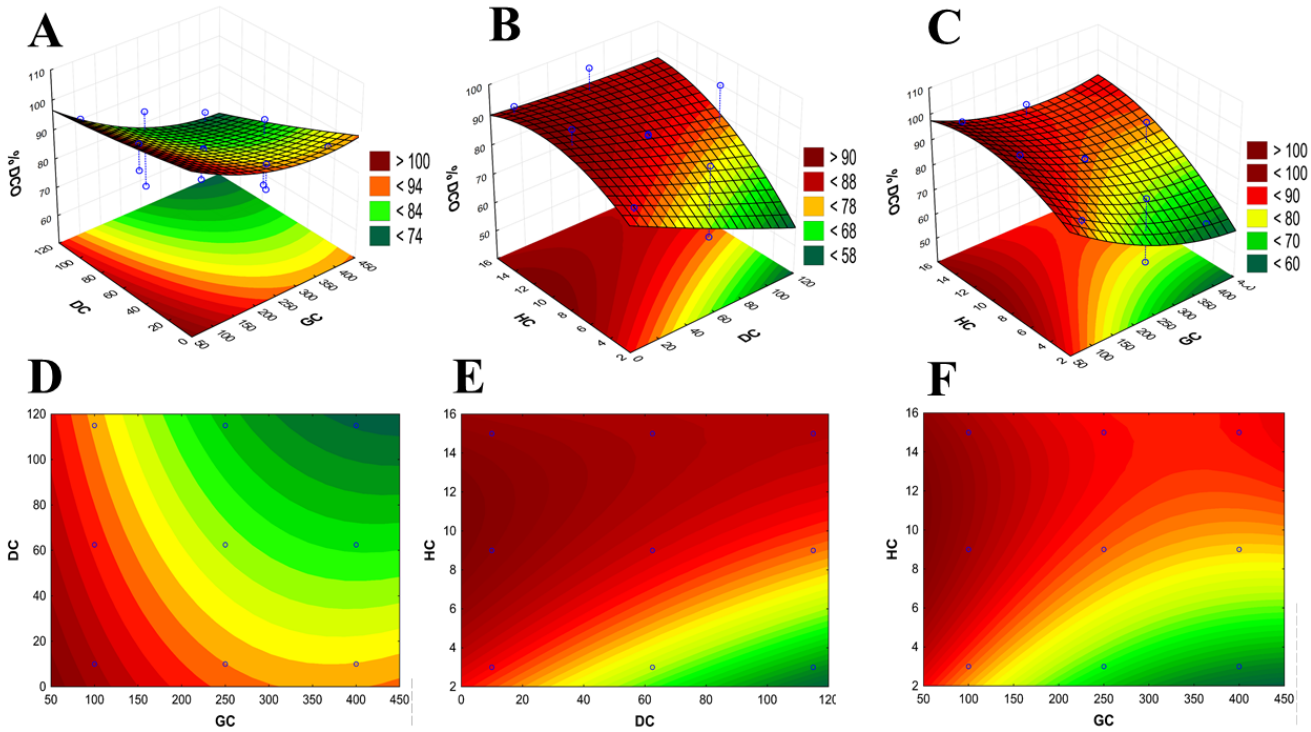


Figure 89. Diagramme 3-D et diagramme de contour de l'effet de la granulométrie des cendres de mâchefers (GC), la hauteur du lit à mâchefers (HC) et du débit de soutirage (DC) sur l'abattement de la DCO.

I.2.2.2. Optimisation de l'abattement de la DCO par le système adsorbeur à cendres de mâchefers

La **Figure 90** illustre les graphiques de désirabilités qui indiquent les meilleures conditions pour un abattement maximal de la DCO dans le système adsorbeur à CM. La détermination des conditions optimales pour chaque paramètre a été réalisée par une conception box behnken de la méthodologie de surface de réponse par le logiciel STATISTICA 12. Les données graphiques montrent que la granulométrie des CM de 100 µm, le débit de soutirage de 36,25 mL.min^{-1} et la hauteur du li adsorbeur de 12 cm sont les conditions optimales pour achever un abattement prédit de la DCO de l'ordre de 97,95 %.

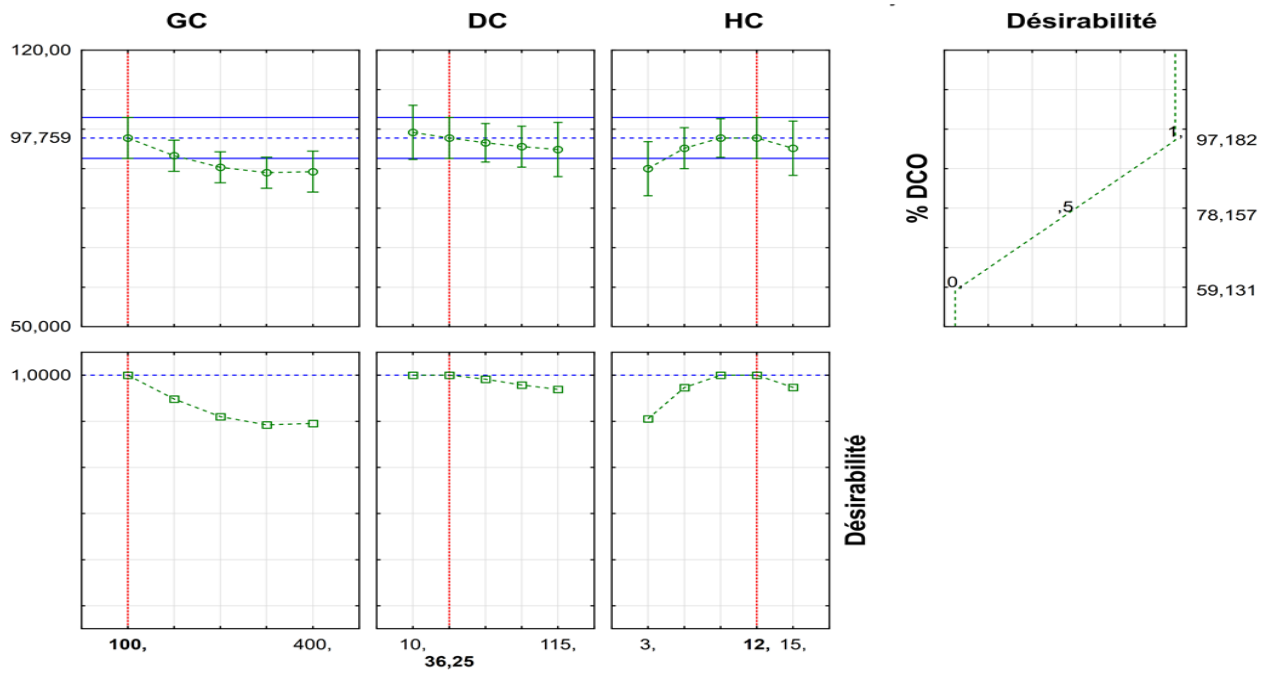


Figure 90. Courbe de désirabilité pour l'optimisation de l'abattement de la DCO.

Les combinaisons optimales des paramètres du processus de l'adsorption continue sur les CM, obtenues par les modèles développés ont été validées en effectuant des expériences de confirmation dans les conditions optimisées prédites. Les expériences de confirmation ont été réalisées en trois exemplaires, et les valeurs moyennes sont indiquées dans le **Tableau 40**. L'écart entre les résultats prédits par les modèles postulés et les données expérimentales est de l'ordre de 1,16 %. Cela montre que les prédictions du modèle sont satisfaisantes.

Tableau 40. Désirabilité des paramètres étudiés pour maximiser la réponse et la validation des expériences de laboratoire.

Facteurs	GC (µm)	HC (cm)	DC (mL.min^{-1})	% DCO
Prévisions du modèle	100	12	36,25	97,75
Validation du modèle	100	12	36,25	96,59

I.3. Modélisation de l'adsorption par les cendres volantes avec les plans d'expériences

I.3.1. Analyse et validation statistique du modèle postulé par le plan expérimental BBD

I.3.1.1. Construction de la matrice d'expérimentation et présentation des réponses mesurées et prédites

Dans cette étude, la conception box behnken de la méthodologie de surface de réponse a été choisie pour optimiser les conditions expérimentales pour l'élimination de la DCO en utilisant des CV (**Tableau 41**). Après avoir effectué quelques expériences préliminaires, les trois facteurs à trois niveaux sélectionnés sont : la granulométrie (GF), la hauteur du lit fixe (HF) et le débit de soutirage de l'effluent de tannerie (DF). La variable dépendante était l'élimination de la DCO. La matrice expérimentale générée en utilisant la technique de surface de réponse à minimiser le nombre d'expériences à un nombre total de 15, ce qui a permis de réduire la quantité du matériel adsorbant et de gagner le temps. L'objectif de l'utilisation de cette conception consiste à obtenir un abattement

optimal de la DCO, tout en étudiant la relation entre les variables indépendantes et la réponse dépendante. Les résultats de la réponse mesurée ont été exprimés sous forme de valeurs moyennes après la réalisation des expériences en duplicata dans des conditions opératoires semblables à ceux adoptés pour les deux autres adsorbants (SM et CM) (**Tableau 41**).

Tableau 41. Matrice expérimentale des cendres volantes avec les réponses mesurées et les réponses prévues.

OrdEssai	GF	DF	HF	% DCO observée	% DCO prédite
1	100	62,5	15	93,2520881	95,68449
2	100	10	9	98,1774908	95,40351
3	250	62,5	9	91,0152721	90,75817
4	250	115	15	90,310069	85,94662
5	250	62,5	9	90,6847081	90,75817
6	400	62,5	3	62,7630738	60,33067
7	400	115	9	66,8951231	69,66911
8	250	10	15	89,1310576	89,47264
9	400	10	9	92,5689226	90,63788
10	400	62,5	15	93,9242347	95,51370
11	250	115	3	56,5705093	56,22893
12	100	115	9	90,8169337	92,74798
13	250	10	3	71,9637702	76,32721
14	250	62,5	9	90,5745201	90,75817
15	100	62,5	3	89,5938471	88,00439

I.3.1.2. Comparaison entre les réponses mesurées et les réponses prédites

La **Figure 91** montre la relation entre les valeurs prédites à partir du modèle et les valeurs observées. Les données obtenues sont très proches de la linéarité et montrent une corrélation positive entre les valeurs prédites et observées du TAB de la DCO, ceci indique la précision et la fiabilité des deux valeurs et confirme la validité du modèle proposé. L'adéquation du modèle peut être confirmée par les valeurs des résidus entre les pourcentages prédits et les pourcentages observés de la DCO qui ne dépassent pas les 4% (**Tableau 41**).

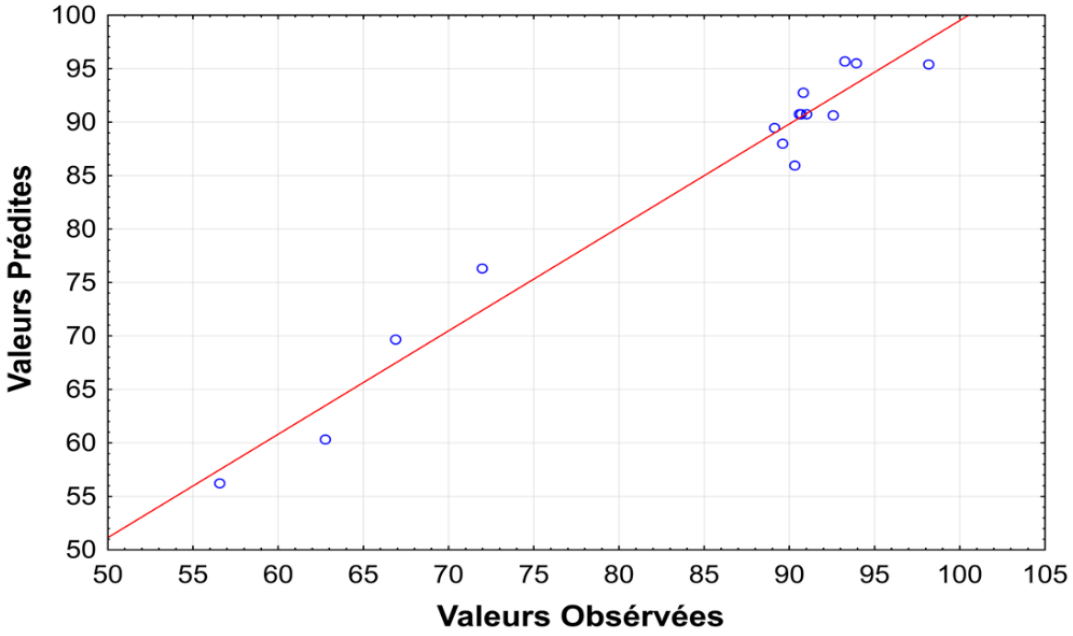


Figure 91. Corrélation entre les réponses observées et les réponses prédites.

I.3.1.3. Analyse mathématique des variances

Le **Tableau 42** montre les résultats de l'analyse de la variance (ANOVA) qui était appliquée pour indiquer les valeurs importantes entre les facteurs d'entrée et la réponse. L'examen des facteurs statistiques impliquant la valeur du test F (16,33), la valeur de probabilité (p= 0,0033) ainsi que la valeur de R^2 (0,967) et R^2 ajustée (0,907) indiquent une grande cohérence de la conception recommandée par les données de test et confirme l'adéquation du modèle quadratique choisi. En outre, la valeur F de l'absence d'ajustement de 494,47 implique que l'absence d'ajustement n'est pas significative par rapport à l'erreur pure. En conséquence, les résultats indiquent que les termes du modèle linéaire de GF (p=0,0041), DF (p=0,0082) et HF (p=0,0006) présentent tous un effet très significatif sur l'abattement de la DCO, les termes quadratiques de HF^2 (p=0,011) et de DF^2 (p=0,037) sont aussi importants et statistiquement significatifs vis-à-vis l'abattement de la DCO, tandis que l'effet quadratique de la granulométrie des cendres volantes ne présente aucune significativité vis-à-vis du modèle établi. Pami les trois termes interactifs du modèle GF*DF (p=0,068388) DF-HF (p=0,090) seule l'interaction de GF*HF (p=0,055) était significative, avec une valeur P faibles (p<0,05).

Tableau 42. Analyse des variances et statistiques relatives au modèle.

Source	DL	Somme des carrés	Carré moyen	Valeur F	Valeur de p
Modèle	9	2297,701	255,3001	16,33365	0,003364
GF	1	387,658	387,6582	24,80168	0,004175
GF^2	1	16,641	16,6410	1,06466	0,349457
DF	1	279,054	279,0538	17,85337	0,008285
DF^2	1	122,779	122,7787	7,85516	0,037873
HF	1	918,624	918,6237	58,77190	0,000602
HF^2	1	236,178	236,1784	15,11027	0,011558
GF*DF	1	83,844	83,8437	5,36417	0,068388
GF*HF	1	189,103	189,1027	12,09845	0,017691
DF*HF	1	68,660	68,6601	4,39275	0,090223
Erreur	5	78,152	15,6303		
Inadéquation de l'ajustement	3	78,04638	26,01546	494,4712	0,002019
Erreur pure	2	0,105225	0,052613		
Total	14	2375,853			

I.3.1.4. Données de régression et ajustement de l'équation polynomiale du second ordre

Le **Tableau 43** représente l'analyse de régression du plan d'expérience effectuée grâce au test de Student. Les données procréées montrent que la plupart des termes du modèle établi sont importants. En revanche, c'est le degré d'importance qui est relativement différente. Les termes linéaires présentent les plus grandes valeurs du test de Student. L'effet linéaire HF représente le coefficient correspondant le plus significatif avec la valeur du test T la plus importante (T=7,66), suivi de GF (T=-4,98) et de DF (T=-4,22). Le coefficient correspondant des termes quadratique DF^2 et HF^2 montre que ces effets influencent également le système d'adsorption à CV, mais avec une significativité plus importante de HF^2 (T=3,88) par rapport DF^2 (T=2,80). L'effet interactif GF*HF (T=3,478) présente presque la même importance que HF^2.

Tableau 43. Données de régression des moindres carrés liés à l'abattement de la DCO.

Terme	Coefficients	Écart type	Valeur T- student	Valeur p
Constante	82,99726	1,141283	72,72277	0,000000
GF	-6,96113	1,397780	-4,98013	0,004175
GF^2	-1,06148	1,028739	-1,03182	0,349457
DF	-5,90608	1,397780	-4,22532	0,008285
DF^2	2,88325	1,028739	2,80271	0,037873
HF	10,71578	1,397780	7,66628	0,000602
HF^2	3,99891	1,028739	3,88719	0,011558
GF*DF	-4,57831	1,976760	-2,31607	0,068388
GF*HF	6,87573	1,976760	3,47828	0,017691
DF*HF	4,14307	1,976760	2,09589	0,090223

En utilisant le logiciel STATISTICA 12, les données obtenues dans les expériences de Box-Behnken ont été converties en une équation polynomiale du second ordre avec trois variables indépendantes ; l'**Équation 8**:

Équation 8:

$$\%\,\mathrm{DCO} = 82{,}99 - 6{,}96\,\mathrm{GF} - 5{,}90\,\mathrm{DF} + 10{,}71\,\mathrm{HF} + 3{,}99\,\mathrm{HF} * \mathrm{HF} + 2{,}82\,\mathrm{DF} * \mathrm{DF} + 6{,}87\,\mathrm{GF} * \mathrm{HF}$$

Le diagramme de Pareto (**Figure 92**) qui illustre la représentation graphique des valeurs absolues de t observées confirme la validité du test Student en ce qui concerne l'ampleur et l'importance de l'impacts des principaux facteurs qui dépassent généralement la ligne de référence indiquant que ces termes sont significatifs pour un risque de 5%. On peut déduire à partir de ce diagramme que l'ordre d'influence des paramètres est le suivant : HF > GF > DF > HF^2 > GF*HF > DF^2. Le diagramme montre également que les termes HF, HF^2 et GF*HF et DF^2 agissent dans un sens positif sur la réponse. Tandis que les termes GF et DF exercent un effet négatif sur l'abattement de la DCO.

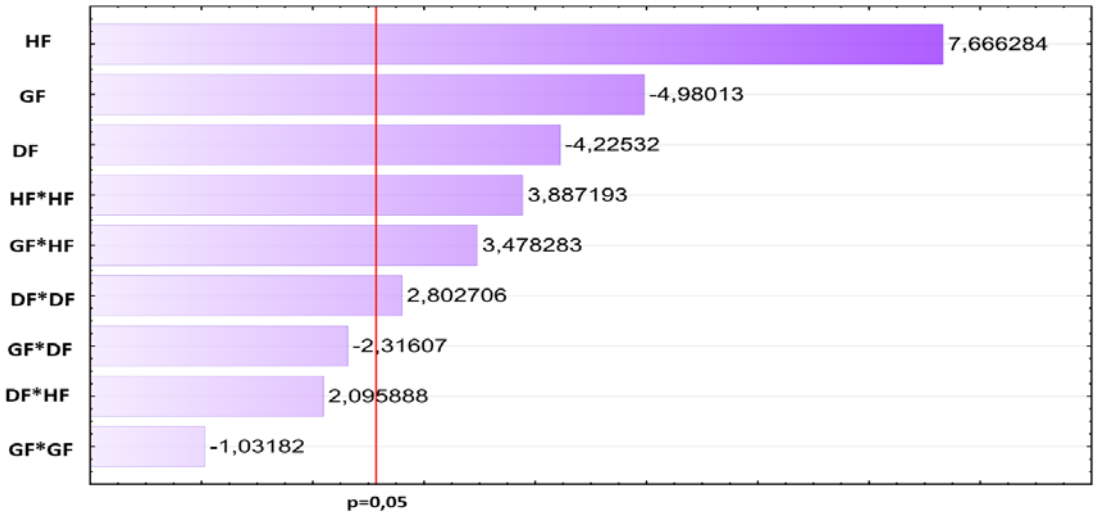


Figure 92. Diagramme de Pareto des effets normalisés (α=5%).

I.3.2. Représentation graphique du modèle validé et optimisation de la réponse

I.3.2.1. Diagrammes de surface et de contour

La **Figure 93** montre les représentations graphiques de la surface de réponse tridimensionnelle (3D) et les courbes de niveau bidimensionnelles (2D) qui ont été utilisées pour exprimer visuellement l'équation de régression. Dans la présente recherche, les surfaces de réponse 3D et les courbes de niveau 2D qui ont été générées par STATISTICA 12 ont permis d'expliquer les relations entre le TAB de la DCO et deux variables indépendantes tandis que le troisième est maintenu constant à son niveau zéro.

La **Figure 93** (A et D), illustre les effets de la granulométrie des CV et le débit de soutirage et leurs interactions sur le TAB de la DCO. Les données graphiques montrent que l'abattement de la DCO a évolué de manière évidente au début lorsque la granulométrie et le débit ont augmentés à 100 µm

et à 80 mL.min^{-1} respectivement. Lorsque ces deux variables augmentent continuellement, la réponse diminue de 100 % jusqu'à 66 %. De plus, les effets synergiques négatifs et significatifs de GF et DF sur l'abattement de la DCO ont pu être observés sur les diagrammes par la présence d'un contour elliptique complet, ce qui était cohérent avec les résultats analytiques des coefficients de l'équation de régression dans le **Tableau 43** et avec une étude de la littérature (P. Li et al., 2015).

La **Figure 93** (B et E) montre l'effet interactif DF-HF du lit fixe à CV sur le TAB de la DCO. La présence d'un tracé de contour circulaire indique que les interactions entre les variables DF et HF sont négligeables (P. Li et al., 2015). Autrement dit, l'augmentation de la hauteur du lit fixe au-delà de 8 cm masque l'effet négatif du débit de soutirage et la réponse reste toujours dans sa marge optimale supérieure à 90 %. En revanche, la diminution de HF en-dessous de 6 cm montre une nature elliptique des courbes de niveau, ce qui indique qu'il existe une interaction antagoniste et significative entre les variables indépendantes correspondantes. Cependant, l'effet singulier du DF était négatif dans sa gamme expérimentale, ceci explique son coefficient négatif dans l'équation de régression. Chauhan et al,.2017 ont montré que l'efficacité de l'adsorption des phénols sur CV diminue avec l'augmentation du débit de soutirage et ils ont indiqué que ceci pourrait être dû à la diminution de la diffusion du phénol dans les pores de CV et que la solution de phénol quitte la colonne avant que l'équilibre ne se produise (Chauhan, 2017).

La **Figure 93** (C et F) représente les interactions mutuelles des effets GF et HF sur l'abattement de la DCO. Le résultat obtenu montre que le TAB de la DCO augmente rapidement jusqu'un maximum qui dépasse 80 % lorsque la hauteur du lit adsorbant accède 6 cm et avec une granulométrie ajustée dans un intervalle de 50-100 µm. En outre, l'effet négatif de l'augmentation de la granulométrie sur l'abattement de la DCO est masqué par l'effet positif dominant des hauteurs importantes supérieures à 8 cm. Par ailleurs, pour les faibles hauteurs, les courbes montrent une tendance décroissante avec l'augmentation de la granulométrie des CV. Ces résultats sont en bon accord avec ceux de Singh et al., 2020 qui ont montré clairement que le lit à CV ayant une plus grande hauteur était plus difficile à épuiser complètement par rapport à un lit ayant une faible hauteur (Singh et al., 2020).

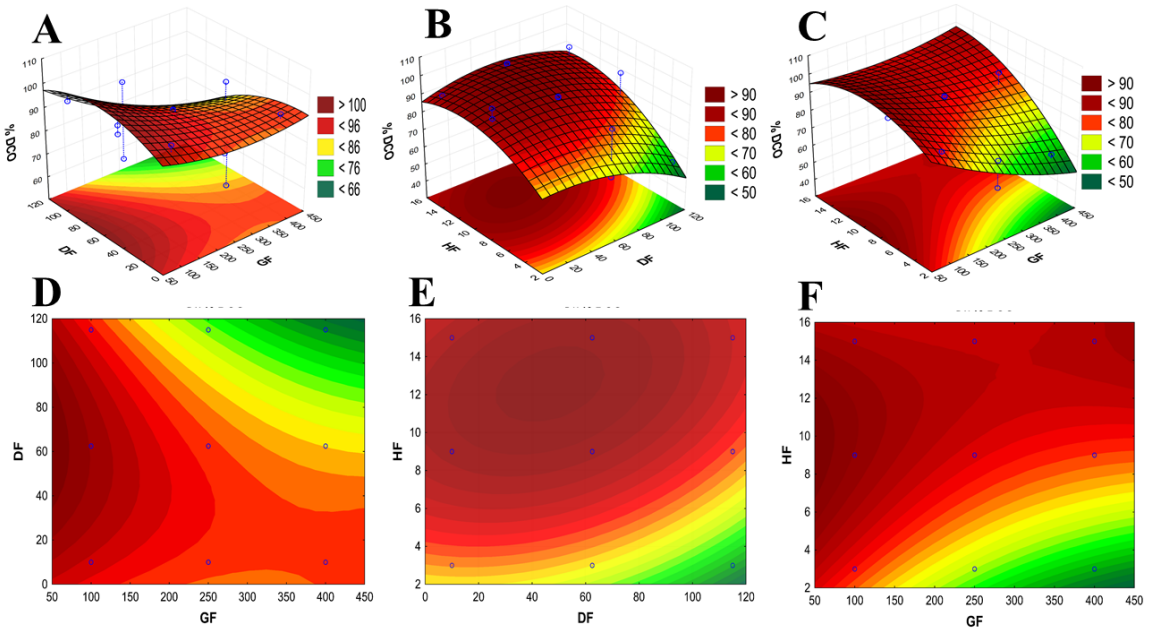


Figure 93. Diagramme 3-D et diagramme de contour de l'effet de la granulométrie des cendres volantes (GF), la hauteur du lit à cendres volantes (HF) et du débit de soutirage (DF) sur l'abattement de la DCO.

I.3.2.2. Optimisation de l'abattement de la DCO par le système adsorbeur à cendres volantes

La **Figure 94** illustre la fonction de désirabilité totale qui consiste à optimiser les variables et à maximiser la réponse. Dans la présente étude, l'utilisation du modèle établie par le logiciel STATISTICA 12 a estimé que l'abattement de la DCO peut atteindre 98 % si et seulement si on fixe les les paramètres relatifs au système adsorbeur à cendres volante à des valeurs optimales de 100 µm pour la granulométrie, de 88,75 mL.min^{-1} pour le débit de soutirage et de 12 cm pour la hauteur du lit fixe.

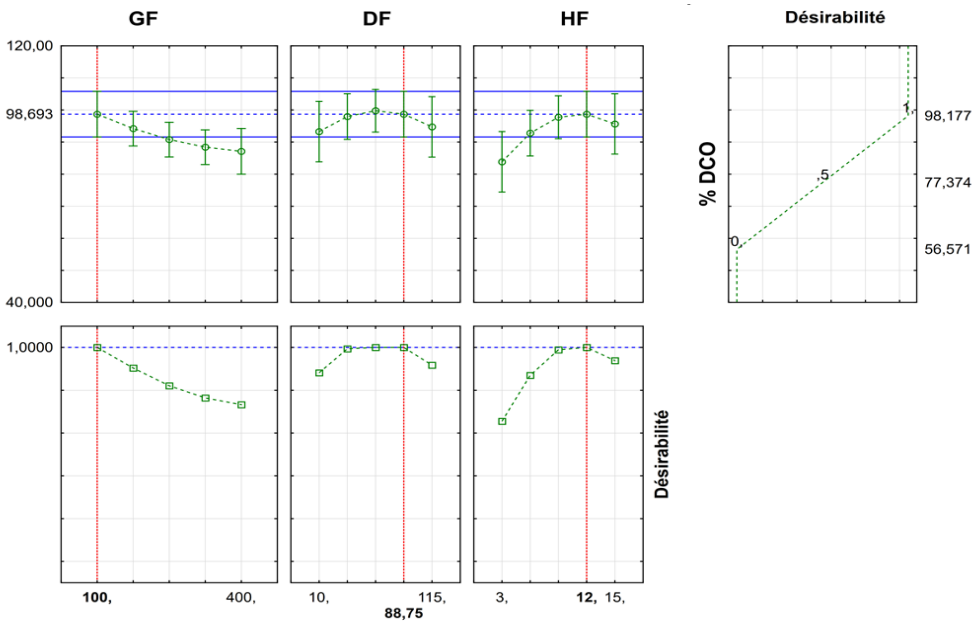


Figure 94. Courbe de désirabilité pour l'optimisation de l'abattement de la DCO.

Le **Tableau 44** représente les résultats du test de validation qui permet de mesurer la précision des résultats de l'optimisation. Pour cela, un lot d'expérience a été effectué en utilisant les valeurs des paramètres optimisés. Les résultats du test de validation sont en bonne corrélation avec la réponse optimale prédite par le modèle statistique et les taux d'erreur entre eux étaient inférieurs à 1%.

Tableau 44. Désirabilité des paramètres étudiés pour maximiser la réponse et la validation des expériences du laboratoire.

Facteurs	**GF (µm)**	**HF (cm)**	**DF ($mL.min^{-1}$)**	**DCO %**
Prévisions du modèle	100	12	88,75	98,69
Validation du modèle	100	12	88,75	99, 34

II. Modélisation de la coagulation-floculation pour le traitement des effluents de tannage

Les contributions individuelles des paramètres de système de coagulation-floculation (CF) pour les trois coagulants FN, PA et SA et le seul floculant HE ont été traitées de manière basic par la méthode d'optimisation habituelle avec un nombre totale d'expériences de 108. Dans cette étude, le plan d'expérience box behnken a été employé pour étudier l'effet des paramètres d'entrée du processus de coagulation -floculation, à savoir le pH du fonctionnement des agents coagulants, la concentration des coagulants et la concentration de l'agent floculant HE, sur la réponse ou encore sur le TAB de la DCO. En général, la méthodologie de surface de réponse en utilisant les plans d'expérience nous a permis d'optimiser les paramètres des systèmes CF tout en minimisant le nombre d'expériences à 45. En outre, à peu près 21 L de l'effluent composite de la tannerie a été utilisé dans les expériences d'optimisation classique, tandis que la quantité d'eaux usées prélevée pour l'optimisation avec le plan d'expérience était seulement de 9L. Un plan expérimental BBD à 3 facteurs de niveau a été préposé dans cette étude impliquant 15 expériences incluant 3 répliques aux points centraux pour la réduction de la DCO en utilisant FN-HE, PA-HE et SA-HE via le processus de CF. Les variables d'entrée considérées pour les expériences de cette étude et les facteurs codés comme -1 (faible), 0 (point central), 1 (élevé) sont présenté sur le **Tableau 45**.

Tableau 45 .Niveaux des facteurs pour les trois adsorbants utilisés.

ADSORBANTS	FACTEURS CODES	NIVEAUX		
TRIGONELLE FENUGREC	**Niveaux codés**	**-1**	**0**	**+1**
	pH : pH de la coagulation	4,5	6,5	8,5
	[FN] : Concentration de *Trigonelle fenugrec* ($g.L^{-1}$)	1	3	5
	[HE] : Concentration de *Hibiscus esculentus* ($g.L^{-1}$)	0,4	0,8	1,2
PARKINSONIA ACULEATA	pH : pH de la coagulation	4,5	6,5	8,5
	[PA] : Concentration de *Parkinsonia aculeata* ($g.L^{-1}$)	1	3	5
	[HE] : Concentration de *Hibiscus esculentus* ($g.L^{-1}$)	0,4	0,8	1,2
SULFATES D'ALUMINIUM	pH : pH de la coagulation	4,5	6,5	8,5
	[SA] : Concentration des sulfates d'aluminium ($g.L^{-1}$)	1	3	5
	[HE] : Concentration de *Hibiscus esculentus* ($g.L^{-1}$)	0,4	0,8	1,2

Le comportement du modèle de surface de réponse pour les systèmes de CF est expliqué par l'expression polynomiale empirique du second ordre présenté dans **Équation 9** :

Équation 9:

$$Y = a_0 + \sum a_i x_i + \sum a_{ii} x_i^2 + \sum\sum a_{ij} x_i x_j$$

Où Y est la réponse prédite pour le taux d'abattement de la DCO (%), xi et xj sont des variables indépendantes codées et a0, ai, aii, et aij sont les coefficients de l'interception, l'effet linéaire, l'effet carré et l'effet d'interaction, respectivement.

II.1. Modélisation de la coagulation-floculation par *Trigonelle fenugrec* et *Hibiscus esculentus* avec les plans d'expériences

II.1.1. Analyse et validation statistique du modèle postulé par le plan expérimental BBD

II.1.1.1. Construction de la matrice d'expérimentation et présentation des réponses mesurées et prédites

Le **Tableau 46** représente les expériences de CF qui ont été menées selon le plan développé avec la méthodologie du plan BBD à surface de réponse. Le pH initial de la coagulation, la concentration du bio-coagulant à base de *Trigonelle fenugrec* [FN] et la concentration de l'agent floculant à base de *Hibiscus esculentus* [HE] ont été choisis comme variables d'entrée indépendantes afin d'optimiser la variable de réponse dépendante. Pour cela, 15 expériences ont été réalisées dans des béchers de 600 ml avec un volume de 200 ml de l'effluent composite de la tannerie. Le pH initial de la solution a été ajusté à la valeur souhaitée en ajoutant du NaOH ou du HCl 0.1 M. Les béchers ont été agités à 170 $tr.mim^{-1}$ pendant 7 min durant la phase de coagulation. Alors que la vitesse de floculation a été maintenue à 20 $tr.mim^{-1}$ pendant 50 min. Après le temps de réaction souhaité, les béchers ont été retirés de l'appareille jar-test et laissés à décantés pendant 12 heures pour permettre au floc de se déposer au fond. Après décantation la concentration résiduelle de la DCO a été analysée. Les TAB de la DCO ont été pris comme réponses observées et les réponses prédites ont été élaborées et calculées avec le plan expérimental. Chaque détermination est répétée trois fois et les résultats sont représentés par leur valeur moyenne.

Tableau 46. Matrice expérimentale du fenugrec avec les réponses mesurées et les réponses prévues.

OrdEssai	pH	[FN]	[HE]	% DCO observée	% DCO prédite
1	4,5	3	1,2	87,11220	83,95212
2	4,5	5	0,8	55,24620	60,92135
3	6,5	3	0,8	88,33860	88,25757
4	8,5	1	0,8	88,38280	82,70765
5	6,5	1	1,2	89,34410	91,51388
6	4,5	1	0,8	90,57060	91,56090
7	6,5	5	1,2	75,76460	73,24953
8	6,5	1	0,4	89,45460	91,96968
9	8,5	3	0,4	96,42670	99,58677
10	8,5	3	1,2	75,02430	78,52967
11	6,5	3	0,8	87,46570	88,25757
12	4,5	3	0,4	78,96890	75,46353
13	8,5	5	0,8	89,46570	88,47540
14	6,5	5	0,4	87,53200	85,36223
15	6,5	3	0,8	88,96840	88,25757

II.1.1.2. Comparaison entre les réponses mesurées et les réponses prédites

La **Figure 95** montre la représentation graphique des valeurs réelles de la réduction de la DCO obtenues après la réalisation des expériences conformément au **Tableau 46**, en fonction des réponses

prédites générées à l'aide du logiciel STATISTICA 12. L'interprétation des résultats indique qu'il y a une forte dépendance et corrélation entre les valeurs observées et prédites de la réponse. Les résultats du **Tableau 46** qui montre que les écarts entre les % DCO observés et %DCO prédits ne dépassent pas les 5% confirme aussi l'adéquation du modèle utilisé (Amira et al., 2021).

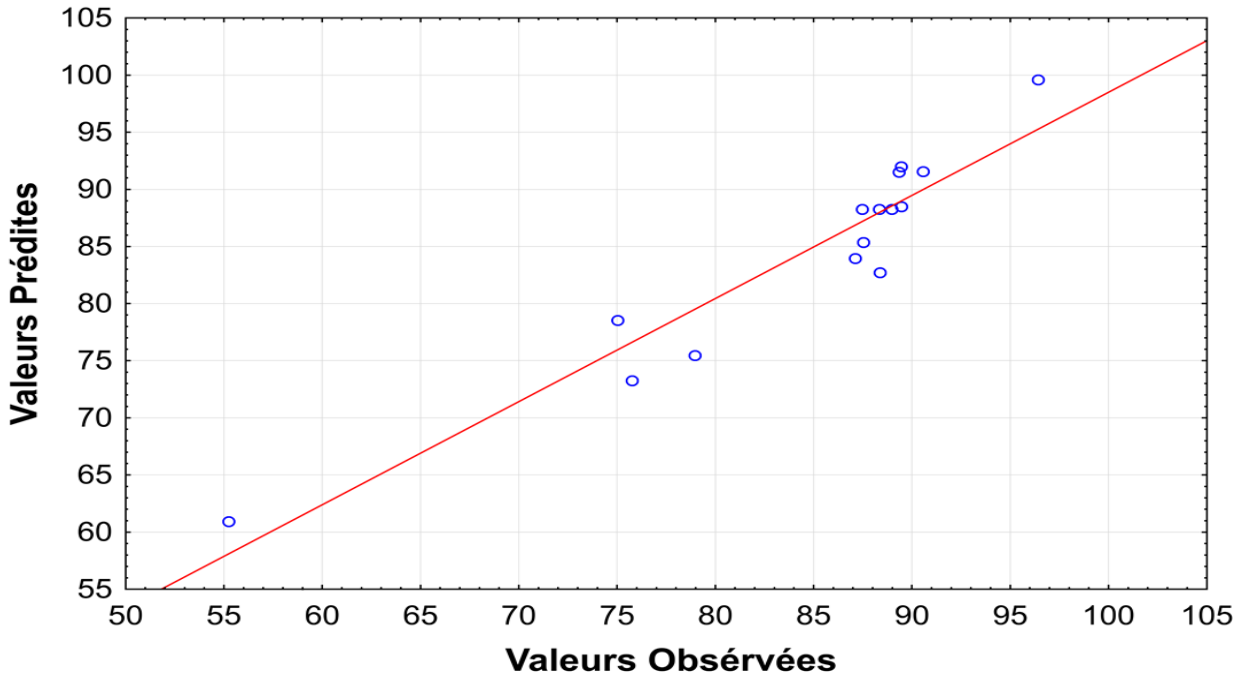


Figure 95. Corrélation entre les réponses observées et les réponses prédites.

II.1.1.3. Analyse mathématique des variances

Le **Tableau 47** montre les résultats de l'ANOVA pour le modèle quadratique de surface de réponse développés pour la réduction de la DCO de TEM en utilisant le bio-coagulant FN combiné à l'aide floculant HE. Les paramètres appliqués comme règle pour étudier les effets des variables opérationnelles, les effets linéaires interactifs et quadratiques étaient statistiquement significatifs à un niveau de confiance de 95 % avec la valeur p de 0,042 et la valeur F du modèle de 5,15. La valeur élevée de R^2 (0,902) et R^2 ajustée (0,727%) implique aussi la significativité du modèle. Le modèle développé pour le procédé de traitement CF montre que l'effet linéaire ([FN] (p=0,019)) et les deux effets interactifs (pH*[FN](p=0,017) et pH*[HE] (p=0,035)) sont les seuls termes significatifs pour la réduction de la DCO. Les autres variables à savoir pH et [HE] du terme linéaire, les trois effets du terme quadratique pH^2, $[FN]^2$ et $[HE]^2$ ainsi que l'effet interactif [FN]*[HE] présentent des valeurs p supérieurs à 0,05, ce qui indique qu'ils ne sont pas significatifs.

Tableau 47. Analyse des variances et statistiques relatives au modèle.

Source	DL	Somme des carrés	Carré moyen	Valeur F	Valeur p
Modèle	9	1244,683	138,298	5,155396	0,042
pH	1	174,860	174,8600	6,51833	0,051073
pH^2	1	66,411	66,4108	2,47562	0,176435
[FN]	1	309,303	309,3032	11,53003	0,019343
$[FN]^2$	1	35,488	35,4881	1,32291	0,302093
[HE]	1	78,984	78,9836	2,94430	0,146836
$[HE]^2$	1	0,496	0,4959	0,01849	0,897155
pH*[FN]	1	331,373	331,3729	12,35273	0,017016
pH*[HE]	1	218,237	218,2371	8,13532	0,035729
[FN]*[HE]	1	33,971	33,9708	1,26634	0,311552
Erreur	5	134,129	26,8259		
Inadéquation de l'ajustement	3	132,99	44,330	77,84715	0,012710
Erreur pure	2	1,138903	0,569452		
Total	14	1378,81			

II.1.1.4. Données de régression et ajustement de l'équation polynomiale du second ordre

Le **Tableau 48** montre la détermination de la signification des coefficients de régression des paramètres en utilisant le test t de Student. Les valeurs P sont utilisées comme outil pour vérifier la signification de chacune des interactions entre les variables (Ponnusamy and Subramaniam, 2013). En général, plus la magnitude de t est grande et plus la valeur de P est petite, plus le coefficient correspondant est significatif. Les résultats obtenus indiquent que l'effet interactif pH*[FN] représente le coefficient correspondant le plus significatif avec la plus grande valeur du test t (3,51), suivis de l'effet linéaire [FN] qui présentent aussi une valeur de test t de (-3,39). Parmi les termes significatifs l'effet interactif pH*[HE] est le moins importants vis-à-vis de la réduction avec une valeur du test t (2,85). Les termes quadratiques pH^2, $[FN]^2$ et $[HE]^2$ ainsi que le terme interactif entre la concentration du coagulant FN et la concentration du floculant HE présente les valeurs du test t les plus bas et les valeurs p les plus élevés donc ils ne semblent pas être significatives.

Tableau 48. Données de régression des moindres carrés liés à l'abattement de la DCO.

Terme	Coefficients	Écart type	Valeur T- student	Valeur p
Constante	83,60773	1,495156	55,91907	0,000000
pH	4,67520	1,831184	2,55310	0,051073
pH^2	2,12051	1,347715	1,57341	0,176435
[FN]	-6,21795	1,831184	-3,39559	0,019343
$[FN]^2$	1,55011	1,347715	1,15018	0,302093
[HE]	-3,14213	1,831184	-1,71590	0,146836
$[HE]^2$	-0,18324	1,347715	-0,13596	0,897155
pH*[FN]	9,10183	2,589686	3,51464	0,017016
pH*[HE]	-7,38642	2,589686	-2,85225	0,035729
[FN]*[HE]	-2,91422	2,589686	-1,12532	0,311552

Les expressions mathématiques reliant les variables indépendantes significatifs et la réponse dépendante sont données en termes de facteurs non codés par l'équation polynôme du second ordre du modèle de régression (**Équation *10***).

Équation 10:

$$\%\boldsymbol{DCO} = 83.60 - 6{,}21\,[FN] + 9{,}10\,pH * [FN] - 7{,}38\,pH * [HE]$$

La **Figure 96** représente le diagramme de Pareto qui illustre les valeurs absolues des effets normalisés de l'impact le plus fort à celui le plus faible. D'après les résultats graphiques, on peut dire que l'ordre d'influence des paramètres est le suivant : pH*[FN] >[FN] > pH*[HE]. L'influence combinée pH*[FN] est le terme unique qui possède un effet positif sur l'efficacité d'abattement de la DCO par la méthode CF en utilisant FN et HE. Par contre les autres termes significatifs à savoir [FN] et pH*[HE] exercent un effet négatif.

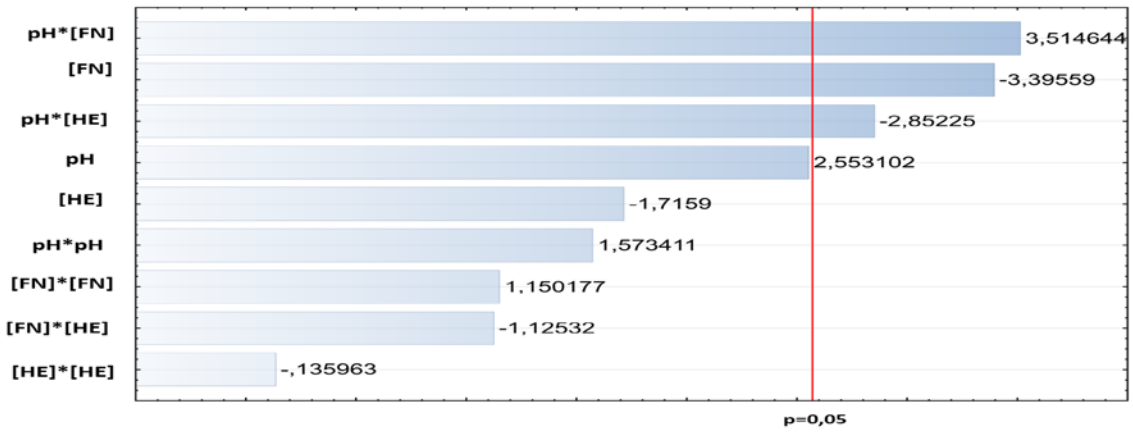


Figure 96. Diagramme de Pareto des effets normalisés (α=5%).

II.1.2. Représentation graphique du modèle validé et optimisation de la réponse

II.1.2.1. Diagrammes de surface et de contour

Les courbes de surface de réponse et les diagrammes de contours permettant d'estimer l'efficience d'abattement de la DCO en fonction des variables indépendantes sont présentés sur la **Figure 97**. La valeur optimale du pourcentage d'élimination de la DCO pour les effets relatifs combinés de pH*[FN] (**Figure 97** (A et D)), de [FN]*[HE] (**Figure 97** (B et E)), et de pH*[HE] (**Figure 97** (C et F)) en maintenant les trois autres variables aux valeurs médianes, Sont indiqué par les pics des tracés de surface et par la zone de couleur rouge foncé dans les diagrammes de contours.

D'après la **Figure 97** (A et D), il est clair que le TAB maximal de la DCO avec un pourcentage supérieur à 90 % est obtenue pour une concentration de l'agent coagulant FN inférieur à 1 $g.L^{-1}$ et dans un milieu acide ayant un pH dans l'intervalle de 4-6,2. L'augmentation simultanée des effets d'interaction du pH et de [FN] affecte la performance d'élimination de la DCO mais d'une manière peu significative et le TAB de la DCO minimale était toujours de 80 %. En revanche, dans un milieu fortement acide l'augmentation de la concentration de l'agent coagulant FN au-delà de 3 $g.L^{-1}$ provoque une forte diminution de TAB de la DCO à un pourcentage inférieur à 50 %. Ces résultats

concordent parfaitement avec ceux trouvés par Amira et al., 2021 qui ont détecté le point optimal dans des conditions similaires (Amira et al., 2021).

Les diagrammes de contours et les courbes 3D des réponses en fonction des concentrations du coagulant FN et du floculant HE sont présentés dans la **Figure 97** (B et E). Il a été constaté selon les prédictions graphiques qu'un dosage élevé de [FN] et [HE] ne contribue pas à une diminution notable de l'élimination de la DCO. De plus, on peut remarquer que la fonction souhaitable pour l'élimination maximale de la DCO avec un pourcentage supérieur à 90 % correspond à la gamme de [FN] qui oscille entre 1 et 3,2 $g.L^{-1}$ et une valeur de [HE] inférieure à 0,5 $g.L^{-1}$. L'effet synergétique négatif des deux variables [FN] et [HE] sur TAB de la DCO apparait clairement sur le diagramme de contour dans la zone verte qui indique que l'efficacité d'élimination diminue pour atteindre une valeur inférieure à 68 %. Amira et al., 2021 ont montré également que l'augmenté du dosage du FN de 4 à 8 $mg.L^{-1}$, entraîne une réduction du TAB de la DCO (Amira et al., 2021).

La **Figure 97** (C et F) qui représente les interactions entre l'effet du pH et l'effet de la concentration de l'aide coagulant HE sur l'abattement de la DCO a montré que des doses plus élevées de [HE] pendant le processus de floculation ont permis d'améliorer l'efficacité d'élimination du polluant dans une plage de pH acide qui varie entre 4 et 5,5. En revanche, dans un milieu fortement basique, lorsque HE est ajouté en excès l'efficacité du traitement diminue graduellement. Donc la combinaison idéale pour le point optimale consiste à ajuster le pH de la solution à une valeur fortement basique et supérieure à 8 avec l'addition d'une faible concentration de [HE] qui ne dépasse pas 0,4 $g.L^{-1}$.

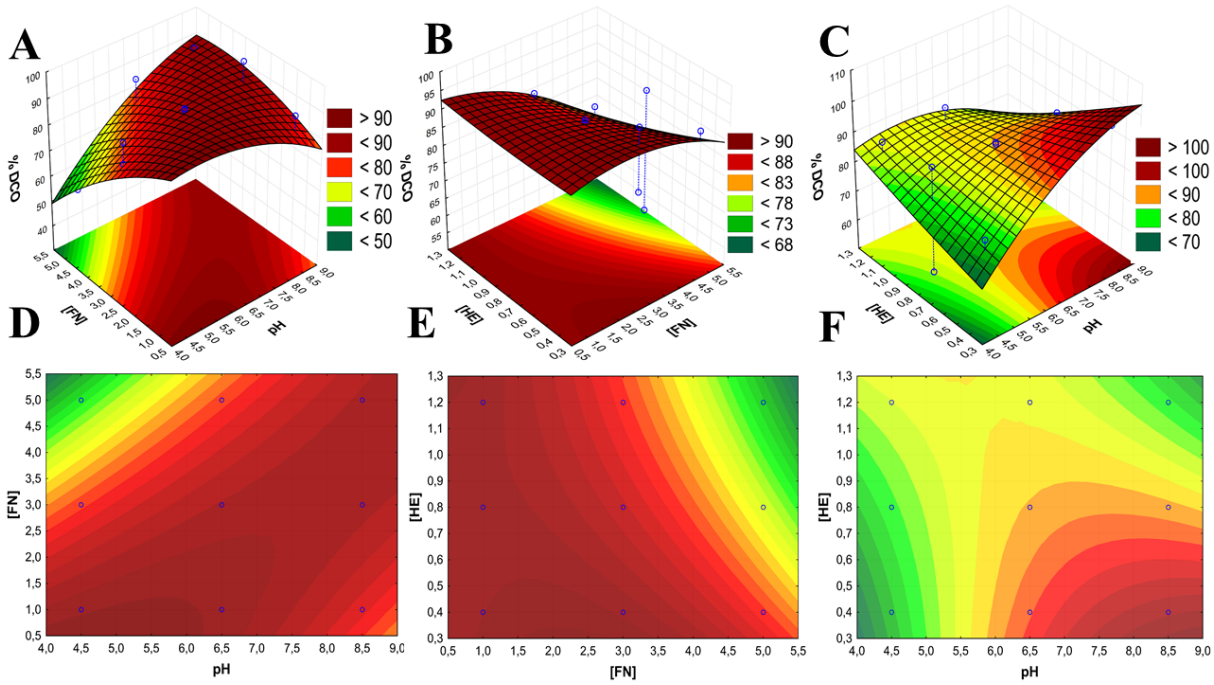


Figure 97.Diagramme 3-D et diagramme de contour de l'effet du pH de coagulation (pH), la concentration de Trigonelle fenugrec [FN] et la concentration de Hibiscus esculentus [HE] sur l'abattement de la DCO.

II.1.2.2. Optimisation de l'abattement de la DCO par le système de coagulation floculation à *Trigonelle fenugrec* et *Hibiscus esculentus*

L'optimisation numérique a été réalisée avec succès en utilisant le logiciel STATISTICA 12 et les conditions optimales pour la réduction de la DCO en utilisant FN-HE dans le processus CF sont illustrées sur la **Figure 98**. Le résultat obtenu montre que le pH acide de 4,5, la faible concentration de *Trigonelle fenugrec* de 1 g.L^{-1} et la forte concentration de HE de 1 g.L^{-1} sont les conditions optimales prédites pour atteindre la meilleure réponse et maximisé l'abattement de la DCO à un pourcentage de 99,08%.

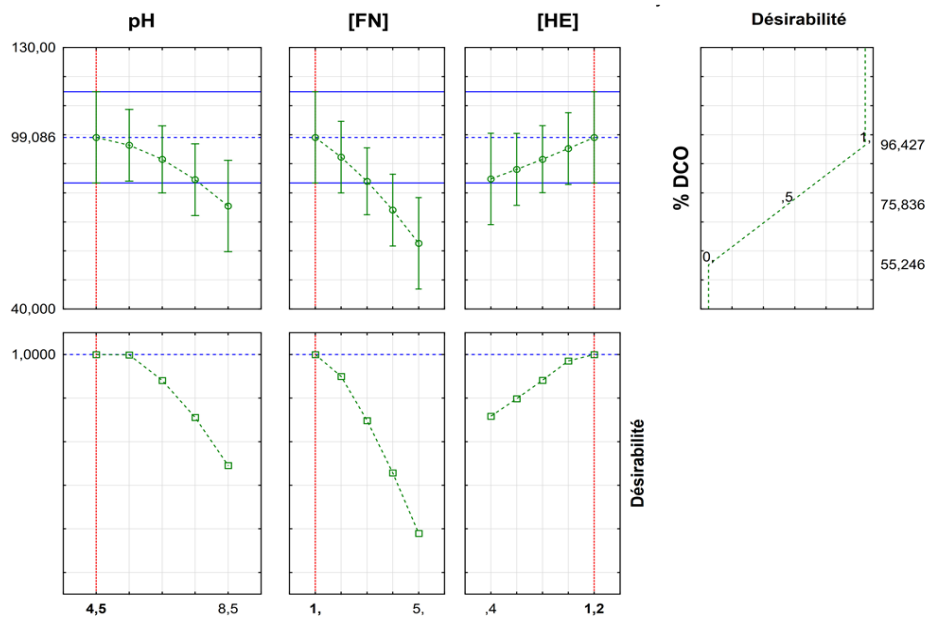


Figure 98. Courbe de désirabilité pour l'optimisation de l'abattement de la DCO.

Le **Tableau 49** représente la validation de la configuration établie par le logiciel en utilisant la technique d'optimisation RSM. Les résultats montrent que le pourcentage mesuré à partir de la moyenne de trois répétitions expérimentales réalisée aux mêmes valeurs optimales des variables prédits est conforme au pourcentage calculé par le logiciel. La grande désirabilité qui présente un taux d'incertitude inférieure à 4 % confirme l'applicabilité du modèle.

Tableau 49. Désirabilité des paramètres étudiés pour maximiser la réponse et la validation des expériences de laboratoire.

Facteurs	**pH**	**[FN] (g.L^{-1})**	**[HE] (g.L^{-1})**	**% DCO**
Prévisions du modèle	4,5	1	1,2	99,08
Validation du modèle	4,5	1	1,2	95,19

II.2. Modélisation de la coagulation-floculation par *Parkinsonia aculeata* et *Hibiscus esculentus* avec les plans d'expériences

II.2.1. Analyse et validation statistique du modèle postulé par le plan expérimental BBD

II.2.1.1. Construction de la matrice d'expérimentation et présentation des réponses mesurées et prédites

Le **Tableau 50** représente le plan statistique de Box-Behnken qui propose 15 combinaisons différentes d'expériences de coagulation floculation dans un ordre aléatoire afin de minimiser les effets des variables non contrôlées sur les réponses, le point central du modèle est répété trois fois afin de quantifier l'erreur. La matrice élaborée montre les points de données expérimentales des trois variables indépendantes dont le pH, la concentration de *Parkinsonia aculeata* [PA] et la concentration de l'agent floculant à base de *Hibiscus esculentus* [HE]. Elle montre également les réponses modélisées statistiquement et les réponses mesurées après l'exécution des expériences en duplicata dans des conditions similaires à ceux adoptés pour le système CF en utilisant FN et HE comme coagulant et floculant respectivement. Toute en maintenant les béchers sous une agitation rapide de 150 tr.mim^{-1} pendant 3 min et sous une agitation lente de 30 tr.mim^{-1} pendant 20 min.

Tableau 50. Matrice expérimentale des cendres volantes avec les réponses mesurées et les réponses prévues.

OrdEssai	pH	[PA]	[HE]	% DCO observée	% DCO prédite
12	6,5	5	1,2	90,02299	89,90491
7	4,5	3	1,2	92,35174	92,63826
6	8,5	3	0,4	93,34769	93,06117
4	8,5	5	0,8	92,03685	92,04600
11	6,5	1	1,2	93,57470	93,29734
9	6,5	1	0,4	92,43230	92,55038
3	4,5	5	0,8	90,79192	90,62349
5	4,5	3	0,4	92,00023	91,89130
1	4,5	1	0,8	94,27772	94,26857
8	8,5	3	1,2	92,20528	92,31421
14	6,5	3	0,8	91,38509	91,13367
15	6,5	3	0,8	91,53888	91,13367
2	8,5	1	0,8	93,52344	93,69187
13	6,5	3	0,8	90,47703	91,13367
10	6,5	5	0,4	90,37450	90,65187

II.2.1.2. Comparaison entre les réponses mesurées et les réponses prédites

La comparaison entre les réponses mesurées et les réponses prédites est représenté sur la **Figure 99**. Comme le montre les résultats, les valeurs obtenues sont raisonnablement proches des valeurs expérimentales prédites et présentent une bonne corrélation comme l'indiquent leurs coefficients de régression R^2 (0,953) et R^2 ajusté (0,868). D'après ces résultats on peut confirmer l'efficacité du modèle développé pour décrire la corrélation entre les paramètres de contrôle et l'efficacité d'élimination de la DCO de l'effluent composite de la tannerie par le système CF en utilisant PA et HE.

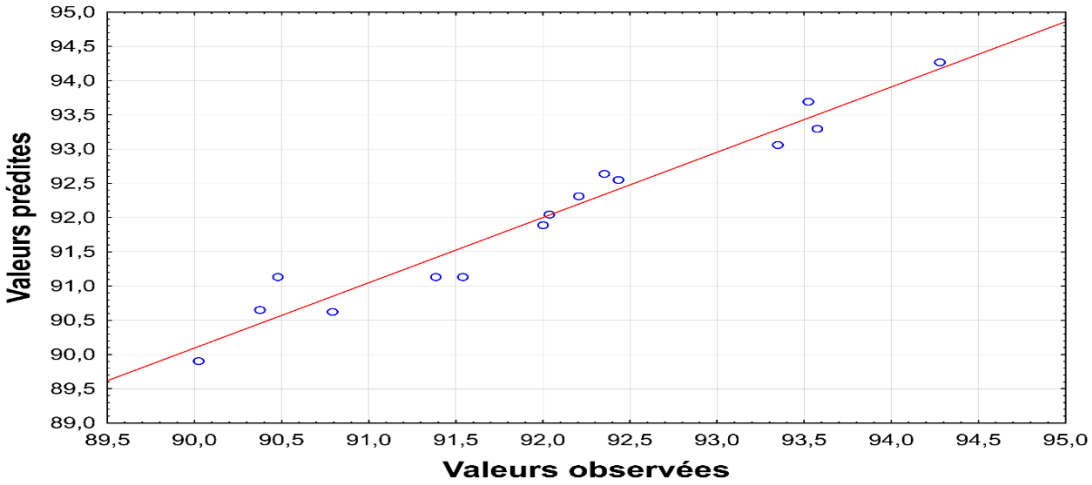


Figure 99. Corrélation entre les réponses observées et les réponses prédites.

II.2.1.3. Analyse mathématique des variances

Le **Tableau 51** présente un résumé des résultats de l'analyse ANOVA utilisée pour déterminer les effets principaux et les effets d'interactions significatifs des facteurs influençant le % DCO dans le système CF à base de PA et HE. Le classement des données analytiques montre que la valeur F du modèle est de 11,26 et la valeur p est de 0,008. Ceci indique que le modèle proposé présente une signification statistique dans un niveau de confiance de 95 %. Tandis que la valeur F du manque d'ajustement de 0,43 signifie qu'il n'est pas significatif par rapport à l'erreur pure.

Le modèle développé montre que les seuls termes significatifs pour la réduction de la DCO sont l'effet linéaire ([PA] (p=0,000)), l'effets quadratique (pH^2 (p=0,004) et pH*[HE] (p=0,035)). Les autres variables à savoir (pH et [HE]) du terme linéaire, les trois effets du terme interactif (pH*[PA], pH*[HE] et [PA]*[HE]) ainsi que les deux effets quadratiques ($[FN]^2$ et $[HE]^2$) présentent des valeurs p supérieurs à 0,05, ce qui indique qu'ils sont insignifiants.

Tableau 51. Analyse des variances et statistiques relatives au modèle.

Source	DL	Somme des carrés	Carré moyen	Valeur F	Valeur de p
Modèle	9	21,9865	2,4429	11,26	0,008
pH	1	0,3577	0,3577	1,65	0,255
[PA]	1	13,9971	13,9971	64,49	0,000
[HE]	1	0,0000	0,0000	0,00	1,000
pH*pH	1	5,3122	5,3122	24,48	0,004
[PA]*[PA]	1	0,3884	0,3884	1,79	0,239
[HE]*[HE]	1	0,0756	0,0756	0,35	0,581
pH*[PA]	1	0,9992	0,9992	4,60	0,085
pH*[HE]	1	0,5579	0,5579	2,57	0,170
[PA]*[HE]	1	0,5579	0,5579	2,57	0,170
Erreur	5	1,0852	0,2170		
Inadéquation de l'ajustement	3	0,4266	0,1422	0,43	0,754
Erreur pure	2	0,6586	0,3293		
Total	14	23,0716			

II.2.1.4. Données de régression et ajustement de l'équation polynomiale du second ordre

L'analyse de régression du plan d'expérience effectuée grâce au Test de Student est représentée sur le **Tableau 52**. Les données fournies par ce test montrent que la plupart des termes du modèle établi n'ont aucune importance. L'effet linéaire [PA] représente le coefficient correspondant le plus significatif avec la valeur du test T la plus importante (T=-8,03), suivi de l'effet quadratique pH^2 avec (T=-4,95). Les faibles coefficients des autres variables correspondants aux différents termes montrent que ces derniers n'influencent pas le système CF à PA et HE.

Tableau 52. Données de régression des moindres carrés liés à l'abattement de la DCO.

Terme	Coefficients	Écart type	Valeur T- student	Valeur p
Constante	91,134	0,269	338,83	0,000
pH	0,211	0,165	1,28	0,255
[PA]	-1,323	0,165	-8,03	0,000
[HE]	-0,000	0,165	-0,00	1,000
pH*pH	1,199	0,242	4,95	0,004
[PA]*[PA]	0,324	0,242	1,34	0,239
[HE]*[HE]	0,143	0,242	0,59	0,581
pH*[PA]	0,500	0,233	2,15	0,085
pH*[HE]	-0,373	0,233	-1,60	0,170
[PA]*[HE]	-0,373	0,233	-1,60	0,170

Le modèle mathématique qui décrit comment le %DCO a été affecté par les variables individuelles et/ou leurs doubles interactions est représenté sous forme d'une équation polynomiale du second ordre (**Équation *11***).

Équation 11:

$$\%\boldsymbol{DCO} = 91{,}13 - 1{,}32\,[PA] + 1{,}19\,pH * pH$$

La **Figure 100** illustre le diagramme de Pareto constitué d'une série de barres disposées dans l'ordre décroissant des hauteurs qui reflètent la fréquence ou l'impact de chaque facteur et de ses interactions. La présentation graphique indique que l'effet standardisé quadratique pH^2 représente une faible importance en magnitude par rapport à l'effet linéaire [PA] qui a l'importance statistique la plus élevé, représentés par la barre la plus haute. Les signes négatifs des variables significatives indiquent qu'une augmentation du niveau du facteur présente un effet négatif sur la réponse.

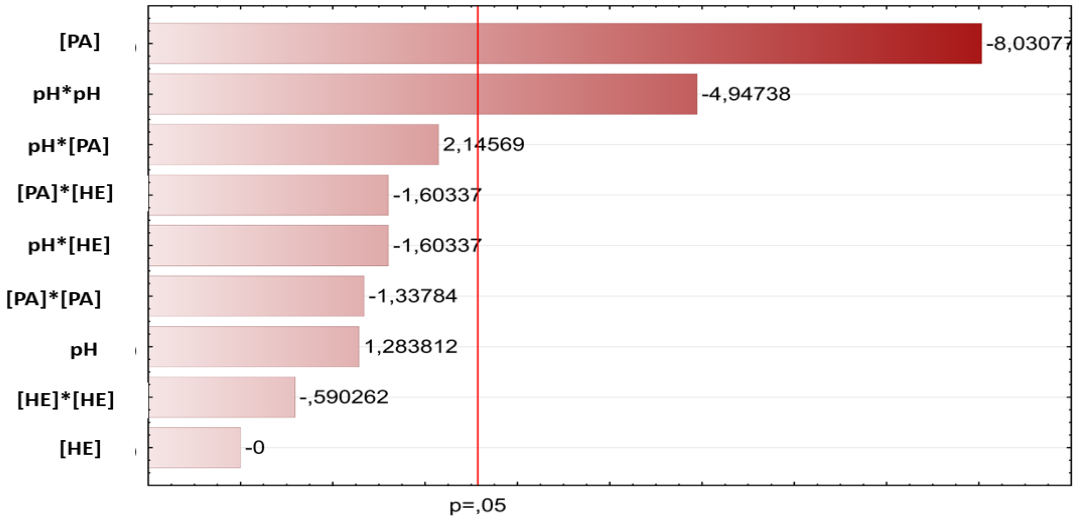


Figure 100. Diagramme de Pareto des effets normalisés (α=5%).

II.2.2. Représentation graphique du modèle validé et optimisation de la réponse

II.2.2.1. Diagrammes de surface et de contour

La **Figure 101** illustre la variation de la réponse en fonction des interactions entre les paramètres de contrôle et les résultats sont présentés graphiquement sous forme de diagramme de surface (3D) et de diagramme de contour (2D). L'effet d'interaction entre le pH et la concentration initiale de l'agent coagulant PA illustré sur la **Figure 101** (A et D) montre que l'abattement de la DCO présente les valeurs optimales avec des faibles concentrations de PA dans un milieu fortement acide ou extrêmement basique. Un pourcentage supérieur à 95 % indiqué par la zone rouge foncé peut être obtenu en ajustant [PA] à une concentration qui varie entre 0,5 et 1 $g.L^{-1}$. En revanche, deux marges de pH peuvent être appliquées : la première consiste à ajuster ce dernier dans l'intervalle de 4,5 et 5,5 et la deuxième comprend la fixation de ce paramètre à une valeur supérieure à 8,5. L'augmentation de l'effet linéaire PA provoque une légère diminution de l'abattement de la DCO, ce qui prouve son effet négatif sur le SCF.

Les graphes (B et E) de la **Figure 101** indiquent l'effet binaire de la concentration initiale de PA-FN sur le pourcentage d'élimination de la DCO. A la lumière des résultats trouvés, on peut déceler clairement l'influence antagoniste de ces deux paramètres. C'est-à-dire l'augmentation de la variable [PA] possède un effet négatif sur la réponse indépendante tandis que la variation du paramètre [FN] dans un sens croissant permet de maximiser l'élimination de la DCO. Par conséquent, le TAB maximal qui frôle les 100 % peut être achevé si on augmente la dose de HE à une valeur supérieure à 1,1 $g.L^{-1}$ et si on utilise une faible concentration de PA qui varie généralement entre 0,5 et 1 $g.L^{-1}$.

La **Figure 101** (C et F) représente l'effet des deux variables [HE] et pH du procédé de CF et de leur interaction étudiée à l'aide des graphiques tridimensionnels et les diagrammes de contours générés par le modèle RSM. Le code couleur indique que la valeur de l'élimination de la DCO varie considérablement de 91,2 % à 94 %. Selon les résultats, il est évident que le TAB de la DCO

augmente jusqu' à une valeur qui dépasse 94 % lorsque la dose du gombo [HE] se trouve dans l'intervalle de 0,3-0,5 g.L^{-1} pour le pH basique de 9. Ce dernier est égal à 93,7 % pour des doses de [HE] au-dessus de 1,2 g.L^{-1} dans un milieu acide ayant un pH de 4. En outre, il est à noter que le pH, pour des valeurs variant dans un intervalle de 4,5 à 8,5, est le facteur principal qui détermine l'élimination de la DCO.

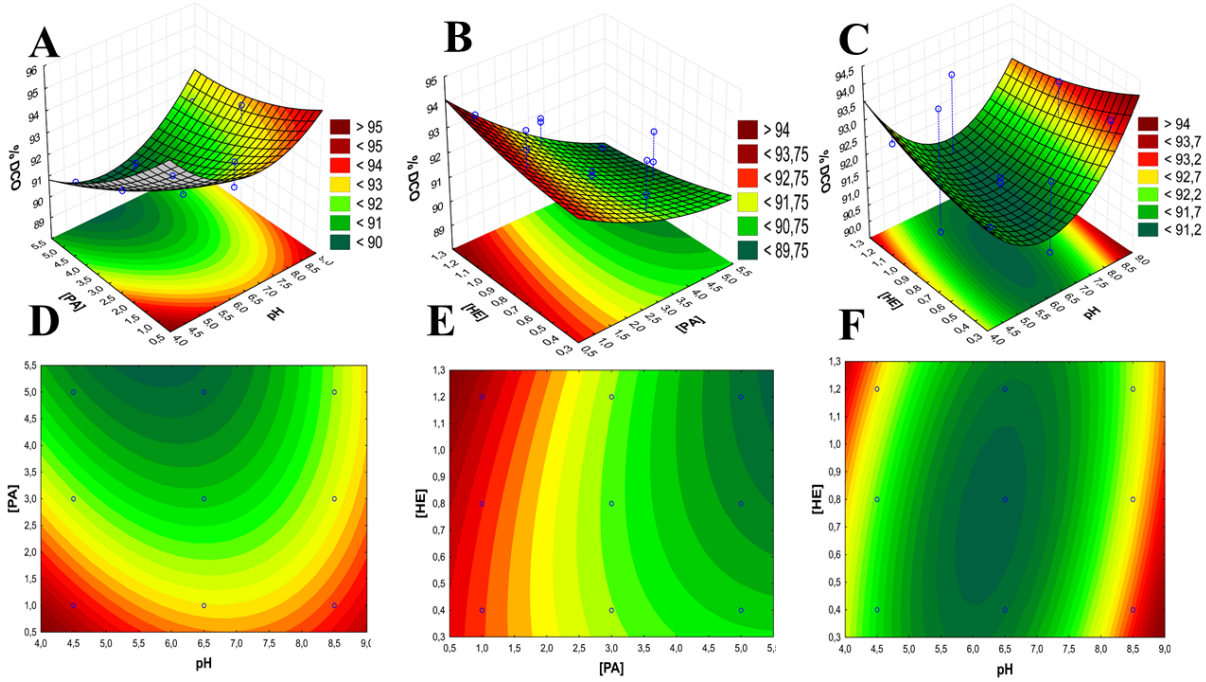


Figure 101. Diagramme 3-D et diagramme de contour de l'effet du pH de coagulation (pH), la concentration de Parkinsonia aculeata (PA) et la concentration de Hibiscus esculentus (HE) sur l'abattement de la DCO.

II.2.2.2. Optimisation de l'abattement de la DCO par le système de coagulation floculation à *Parkinsonia aculeata* et *Hibiscus esculentus*

La **Figure 99** représente l'optimisation de la fonction de désirabilité totale du système CF en utilisant PA et HE. Selon les données élaborées par le logiciel STATISTICA 12, les paramètres optimisés du système correspondent à un pH de 4,5, une concentration du bio-coagulant PA d'1 g.L^{-1} et une concentration du bio-floculant HE de 1,2 g.L^{-1}. Ces niveaux de désirabilité ont permis l'augmentation de la réponse (% DCO) au niveau maximum avec une efficacité d'élimination de 95,15%.

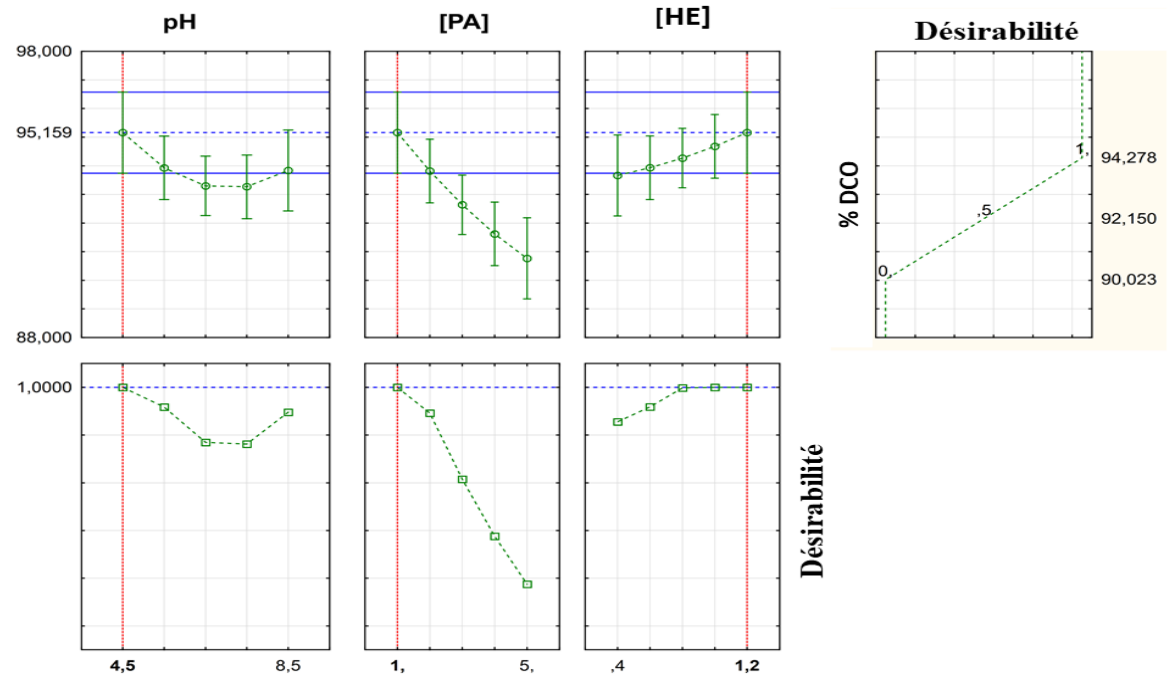


Figure 102. Courbe de désirabilité pour l'optimisation de l'abattement de la DCO.

Le test de validation représenté sur le **Tableau 53** est nécessaire pour mesurer la précision des résultats de l'optimisation. Les résultats trouvés en utilisant les valeurs des paramètres prédites ont prouvé la fiabilité du modèle statistique. Surtout que le taux d'erreur entre la valeur moyenne de la réponse mesurée et la valeur de la réponse prédite est inférieurs à 3 %. Donc aux conditions optimales, nous avons obtenu un abattement de 95,19 % de la DCO.

Tableau 53. Désirabilité des paramètres étudiés pour maximiser la réponse et la validation des expériences de laboratoire.

Facteurs	pH	[PA] ($g.L^{-1}$)	[HE] ($g.L^{-1}$)	% DCO
Prévisions du modèle	4,5	1	1,2	95,15
Validation du modèle	4,5	1	1,2	97,41

II.3. Modélisation de la coagulation-floculation par l'alun et *Hibiscus esculentus* avec les plans d'expériences avec les plans d'expériences

II.3.1. Analyse et validation statistique du modèle postulé par le plan expérimental BBD

II.3.1.1. Construction de la matrice d'expérimentation et présentation des réponses mesurées et prédites

Les différentes combinaisons de manipulation des variables générées, à l'aide de la méthodologie de surfaces et de réponses Box Behnken, sont indiquées sur le **Tableau 54**. Généralement, trois variables ont été choisies pour optimiser le TAB de la DCO, à savoir le dosage du sulfate d'aluminium [SA], le dosage du gombo [HE] et le pH. Dans le système CF utilisant SA comme un agent de coagulation chimique et le FN comme un bio-floculant, les 15 expériences qui comprennent 12 points factoriels et trois points centraux ont été effectuées avec deux répétitions en gardant toujours les mêmes conditions opératoires appliquées pour le système CF en utilisant (FN-HE) et

(PA-HE) comme coagulant et floculant respectivement. Par contre, l'agitation rapide a été fixée à une vitesse de 200 tr.mim^{-1} pendant 3 min et l'agitation lente a été de 25 tr.mim^{-1} pendant 20 min.

L'**Équation *12*** montre le modèle de régression polynomiale d'ordre général qui définit la relation entre la réponse (% DCO) et les paramètres codés du processus.

Équation 12:

$$Y = a_0 + \sum a_i x_i + \sum a_{ii} x_i^2 + \sum\sum a_{ij} x_i x_j + \sum\sum a_{ij} x_i^2 x_j$$

Où Y est la réponse prédite pour le taux d'abattement de la DCO (%), xi et xj sont des variables indépendantes codées et a0, ai, aii, et aij sont les coefficients de l'interception, l'effet linéaire, l'effet carré et l'effet d'interaction, respectivement.

Tableau 54. Matrice expérimentale des cendres volantes avec les réponses mesurées et les réponses prévues.

OrdEssai	pH	[SA]	[HE]	% DCO observé	% DCO prédit
11	6,5	1	1,2	97,42530	97,42530
12	6,5	5	1,2	95,73440	95,73440
1	4,5	1	0,8	97,02033	97,02033
13	6,5	3	0,8	97,75211	97,75684
6	8,5	3	0,4	97,85868	97,85868
4	8,5	5	0,8	95,26550	95,26550
15	6,5	3	0,8	97,73079	97,75684
3	4,5	5	0,8	95,41470	95,41470
5	4,5	3	0,4	98,32758	98,32758
9	6,5	1	0,4	94,22823	94,22823
7	4,5	3	1,2	98,12865	98,12865
14	6,5	3	0,8	97,78763	97,75684
10	6,5	5	0,4	95,61362	95,61362
8	8,5	3	1,2	98,52651	98,52651
2	8,5	1	0,8	98,05050	98,05050

II.3.1.2. Comparaison entre les réponses mesurées et les réponses prédites

La **Figure 103** montre la corrélation qui existe entre les résultats expérimentaux réels et les valeurs prédites par le modèle. Les données obtenues indiquent que les résultats prédits par le modèle sont en bon accord avec les données expérimentales dans l'espace de conception. Ceci rend le modèle efficace. Ainsi, les valeurs des coefficients de régression (R^2= 0,9999%) et (R2 ajustée= 0,9995 %) presque égales à 1sont en accord raisonnable avec une différence inférieure à 0,1%.

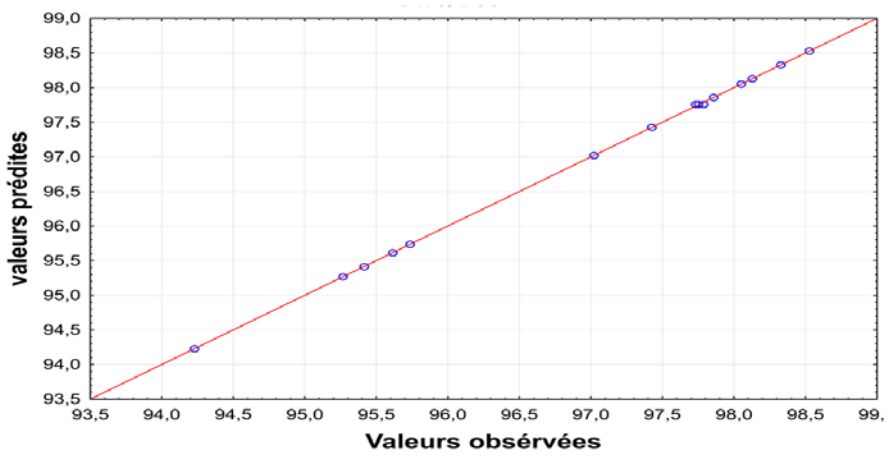


Figure 103. Corrélation entre les réponses observées et les réponses prédites.

II.3.1.3. Analyse mathématique des variances

Le **Tableau 55** représente l'analyse de variance (ANOVA) de l'efficacité de l'élimination de la DCO en fonction du pH, de la concentration de SA et de la concentration de HE. L'utilisation d'un modèle de régression quadratique complet, qui étudie l'effet interactif linéaire-linéaire, ne permet pas de décrire les phénomènes relatifs au système CF à base de SA combiné à HE. En effet, les paramètres étudiés ont montré des effets non significatifs. Par ailleurs, les résultats ont montré la validité du modèle quadratique complet, qui étudie l'effet interactif linéaire-quadratique. Comme indiqué dans le **Tableau 55**, les valeurs F de 3048,601 avec des valeurs P de 0,0003 signifient que le modèle est adéquat. Ces résultats montrent également la haute significativité de tous les paramètres supposés, surtout avec leur valeur P inférieur à 0,005. On peut donc en déduire que l'abattement de la DCO est fortement influencé par l'ensemble des facteurs étudiés.

Tableau 55. Analyse des variances et statistiques relatives au modèle.

Source	DL	Somme des carrés	Carré moyen	Valeur F	Valeur de p
Modèle	12	22,6202	2,513355	3048,601	0,0003
pH	1	0,14296	0,14296	173,40	0,005718
pH*pH	1	1,20148	1,20148	1457,35	0,000685
[SA]	1	4,12847	4,12847	5007,68	0,000200
[SA]*[SA]	1	13,18268	13,18268	15990,07	0,000063
[HE]	1	0,90553	0,90553	1098,37	0,000909
[HE]*[HE]	1	0,05048	0,05048	61,23	0,015941
pH*[SA]	1	0,34772	0,34772	421,78	0,002363
pH*[SA]^2	1	0,11329	0,11329	137,42	0,007199
pH^2*[SA]	1	2,08605	2,08605	2530,29	0,000395
pH*[HE]	1	0,18782	0,18782	227,82	0,004361
pH^2*[HE]	1	1,01456	1,01456	1230,62	0,000812
[SA]*[HE]	1	2,36589	2,36589	2869,73	0,000348
Erreur	5	3,2139	0,6427		
Inadéquation de l'ajustement	3	3,2138	1,0712	1299,44	0,000769
Erreur pure	2	0,00165	0,00082		
Total	17	25,83575			

II.3.1.4. Données de régression et ajustement de l'équation polynomiale du second ordre

Le **Tableau 56** représente les données statistiques de test de student. Les résultats trouvés confirment la validité du modèle prouvé par l'analyse des variances. Ces derniers montrent aussi que l'ordre général de l'importance des effets étudiés est le suivant : $[SA]^2$ (T= 126,45)> [SA] (T= -70,76)> [SA]*[HE] (T= 126,45)> pH^2*[SA] (T= 50,30)> pH^2 (T= -38,17) > pH^2*[HE] (T= 35,08) > [HE] (T= 33,14) > pH*[SA] (T= -20,53) > pH*[HE] (T= -15,09) > pH (T= 13,16) > pH*$[SA]^2$ (T= -11,72) >$[HE]^2$ (T= 7,82). Les petites valeurs de p et les grandes valeurs absolues de t indiquent la significativité des termes choisis par le modèle. Cependant, l'optimisation de la réponse nécessite l'augmentation des termes ayant un effet positif et la diminution de la valeur des termes avec un coefficient négatifs.

Tableau 56. Données de régression des moindres carrés liés à l'abattement de la DCO.

Terme	Coefficients	Écart type	Valeur T- student	Valeur p
Constante	96,79950	0,008289	11678,50	0,000000
pH	0,28182	0,021401	13,17	0,005718
pH*pH	-0,57044	0,014943	-38,18	0,000685
[SA]	-1,51446	0,021401	-70,76	0,000200
[SA]*[SA]	1,88953	0,014943	126,45	0,000063
[HE]	0,70928	0,021401	33,14	0,000909
[HE]*[HE]	0,11693	0,014943	7,83	0,015941
pH*[SA]	-0,58968	0,028713	-20,54	0,002363
pH*$[SA]^2$	-0,23800	0,020303	-11,72	0,007199
pH^2*[SA]	1,02129	0,020303	50,30	0,000395
pH*[HE]	0,43338	0,028713	15,09	0,004361
pH^2*[HE]	0,71224	0,020303	35,08	0,000812
[SA]*[HE]	-1,53814	0,028713	-53,57	0,000348

L'**Équation 13** a été établie à l'aide d'un modèle polynomial de second ordre afin de simuler le plan Box Behnken et afin de prédire l'efficacité de l'élimination de la DCO en fonction de la combinaison des paramètres du processus.

Équation 13:

$$\%\mathbf{DCO} = 96{,}97 + 0{,}28\,\mathrm{pH} + 0{,}7\,[\mathrm{HE}] - 1{,}5\,[\mathrm{SA}] - 0{,}5\,\mathrm{pH} * \mathrm{pH} + 1{,}88\,[\mathrm{SA}] * [\mathrm{SA}] + 0{,}11\,[\mathrm{HE}] * [\mathrm{HE}] - 1{,}53\,[\mathrm{SA}] * [\mathrm{HE}] - 0{,}5\,[\mathrm{pH}] * [\mathrm{SA}] + 0{,}4[\mathrm{pH}] * [\mathrm{HE}] + 1{,}02\,(\mathrm{pH} * \mathrm{pH}) * [\mathrm{SA}] + 0{,}7\,(\mathrm{pH} * \mathrm{pH}) * [\mathrm{HE}] - 0{,}2\,([\mathrm{SA}] * [\mathrm{SA}]) * \mathrm{pH}$$

Le diagramme de Pareto de la **Figure 104** montre l'effet normalisé des variables indépendantes ; pH, [Sa] et [HE], leurs effets quadratiques, leurs interactions linéaire-linéaire ainsi que leurs interactions linéaires-quadratiques en fonction des valeurs t. Les résultats montrent que l'ordre séquentiel décroissant de l'effet individuel sur l'abattement de la DCO est [SA]> [HE] > PH. L'ordre des effets quadratique est $[SA]^2$> pH^2 > $[HE]^2$. Alors que l'ordre des effets interactifs est [SA]*[HE]> pH^2*[SA]> pH^2*[HE] > pH*[SA] > pH*[HE] > pH*$[SA]^2$.

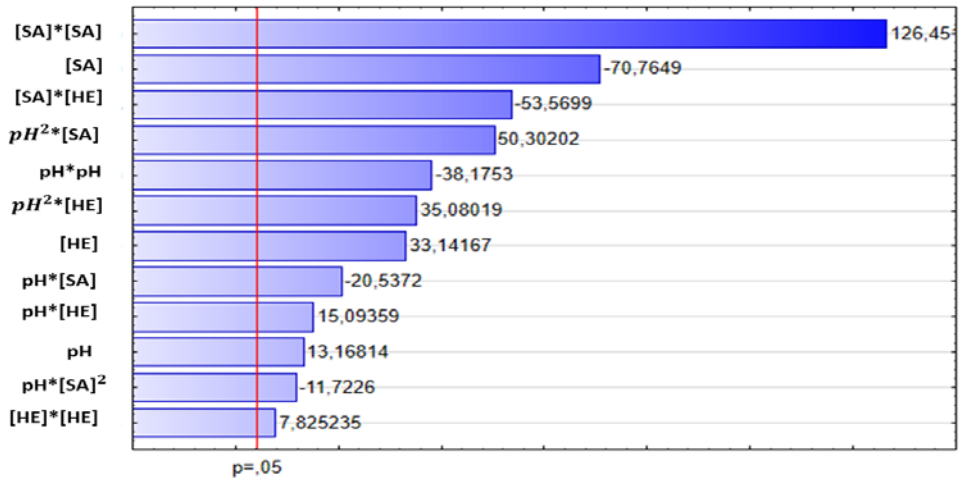


Figure 104. Diagramme de Pareto des effets normalisés (α=5%).

II.3.2. Représentation graphique du modèle validé et optimisation de la réponse

II.3.2.1. Diagrammes de surface et de contour

La surface de réponse tridimensionnelle (3D) et les diagrammes de contours qui représentent les interactions entre les facteurs pour la maximisation de la réponse sont illustrées sur la **Figure *105*.**

Les graphes (A et D) de la **Figure *105***, montrent l'effet de l'interaction pH-[SA] sur le taux d'élimination de la DCO. Selon les résultats obtenus, on peut remarquer que les conditions optimales d'élimination de la DCO sont, soit un pH acide de 4,5 avec une concentration en alun et 3 $g.L^{-1}$, soit un pH alcalin de 8,5 avec une dose de l'agent coagulant [SA] qui oscille entre 2 et 3 $g.L^{-1}$. En revanche, la diminution du PH au-dessous de la valeur limite supérieure et l'augmentation de ce dernier au-delà de la valeur limite inférieure finit par diminuer l'efficacité du SCF en causant une légère baisse dans le TAB de la DCO. Par conséquent, l'effet antagoniste entre le pH et [SA] est bien distinct. L'effet du pH ne semble pas être trop remarquable lorsqu'on augmente ou on diminue la concentration de l'alun autours de la valeur optimale de 3,3 $g.L^{-1}$. D'ailleurs le TAB de la DCO présente le pourcentage minimal pour ces conditions.

La **Figure *105*** (B et E) montre l'effet de l'interaction entre la concentration de SA et celle de l'agent floculant HE sur l'abattement de la DCO. Les résultats montrent qu'à faible concentration en [SA] et en [HE], l'efficacité d'élimination de la DCO par le SCF représente une valeur minimale qui varie entre 92 et 95%. En revanche, une concentration moyenne en [SA] de l'ordre de 3 $g.L^{-1}$ avec une dose maximale de [HE], aboutissent à un abattement supérieur à 98% indiqué par la zone rouge foncé.

La **Figure *105*** (C et F) qui représente l'effet interactif entre le pH et la concentration de [HE] montre que, la réalisation des expériences de CF dans un milieu fortement acide dont le pH est inférieur à 4,2 et avec une faible dose de HE permettent d'obtenir % DCO égal à 99%. Cependant, pour des valeurs du pH supérieures à 5, l'élimination de la DCO augmente avec l'accroissement de [HE].

Cette dernière atteint une autre fois le pourcentage maximal dans un milieu fortement alcalin ou HE est présent en forte concentration. Ceci prouve l'action synergétique entre ces deux facteurs.

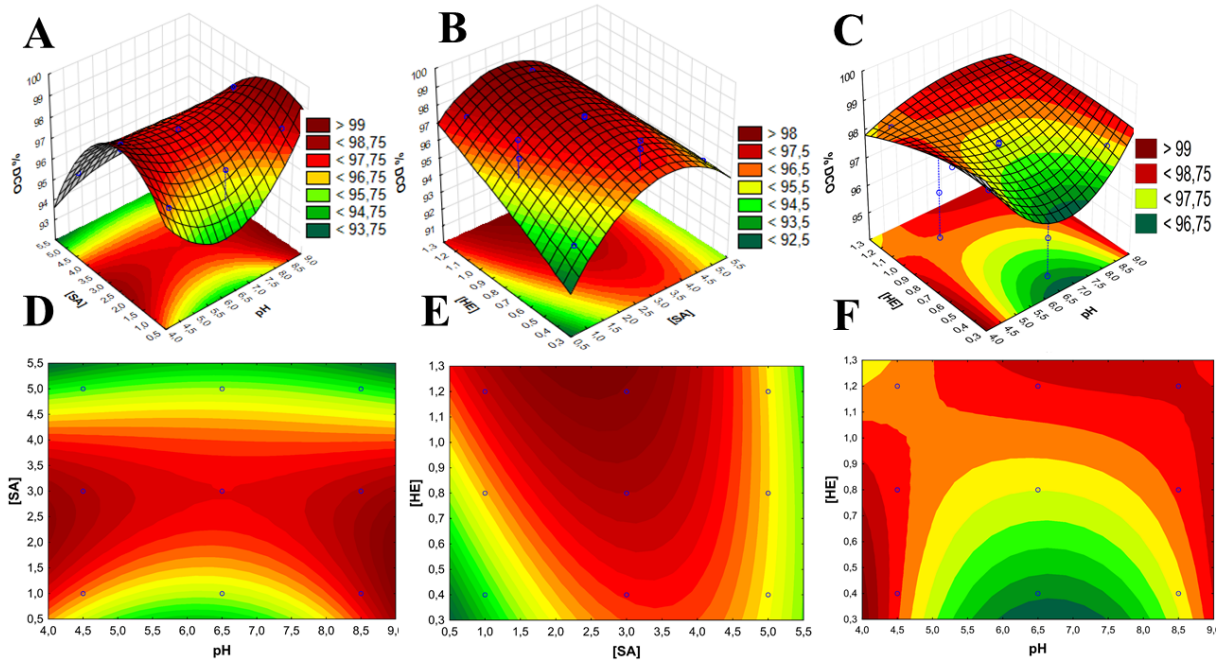


Figure 105. Diagramme 3-D et diagramme de contour de l'effet du pH de coagulation (pH), la concentration de l'alun (SA) et la concentration de Hibiscus esculentus (HE) sur l'abattement de la DCO.

II.3.2.2. Optimisation de l'abattement de la DCO par le système de coagulation floculation à base d'alun et *Hibiscus esculentus*

L'optimisation numérique employée pour trouver les conditions optimales des paramètres et pour maximiser l'efficacité du système CF est représenté sur la **Figure 106**. Sur la base des résultats expérimentaux, le logiciel STATISTICA 12, a sélectionné les variables indépendantes dans leur gamme d'évaluation. Les résultats montrent que le logiciel a prédit un objectif de 98,59 % d'abattement de la DCO dans les conditions optimales de 8,5 pour le pH, de 3 $g.L^{-1}$ pour le dosage de l'alun et de 1,2 $g.L^{-1}$ pour la concentration de l'aide coagulant [HE].

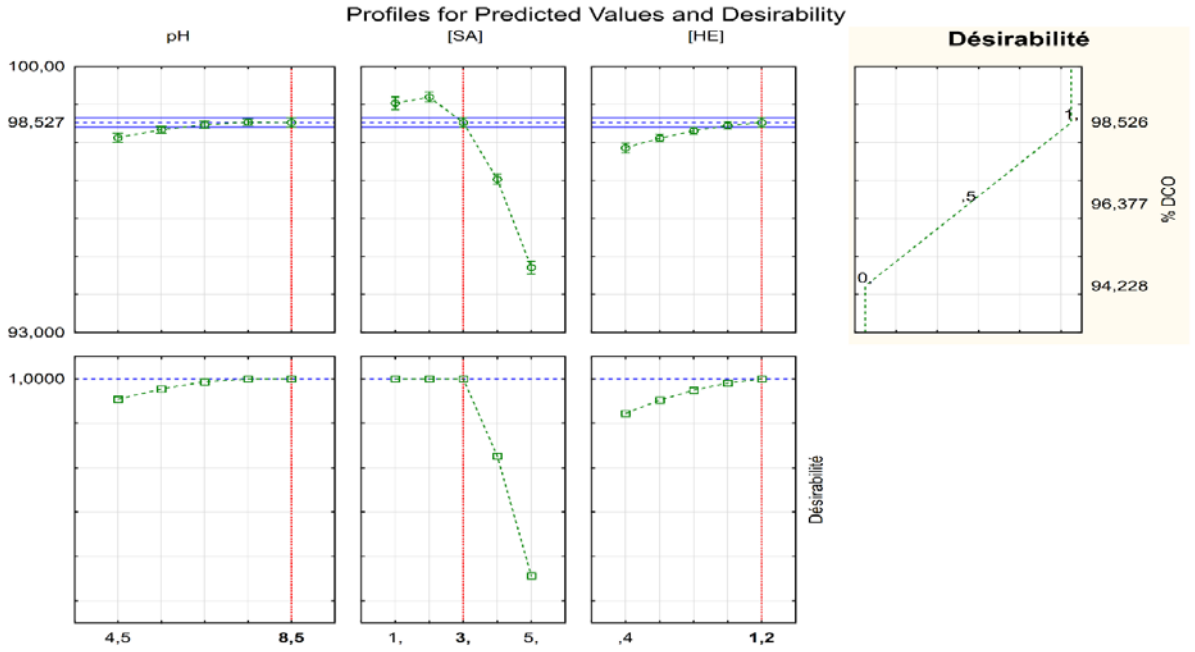


Figure 106. Courbe de désirabilité pour l'optimisation de l'abattement de la DCO.

Le **Tableau 57** représente les résultats de la validation qui prouve le succès du SCF pour l'élimination de la DCO de l'effluent composite de la tannerie. La moyenne des expériences menées dans les conditions susmentionnées présente une valeur de 98,59 %. En comparant cette dernière avec la valeur prédite qui est de l'ordre de 98,52 %, on déduit que les résultats du modèle sont bien adaptés aux données expérimentales, surtout que l'écart entre eux est inférieur à 1%.

Tableau 57. Désirabilité des paramètres étudiés pour maximiser la réponse et la validation des expériences de laboratoire.

Facteurs	**pH**	**[SA] ($g.L^{-1}$)**	**[HE] ($g.L^{-1}$)**	**% DCO**
Prévisions du modèle	8,5	3	1,2	98,52
Validation du modèle	8,5	3	1,2	98,59

Conclusion

A l'encontre des études préliminaires qui permet déterminer les effets individuels, le présent chapitre à montre que le développement du modèle mathématique basé sur la méthodique de surface de réponse Box-Behnken a permis de déterminer les principaux effets individuels et les effets interactifs des paramètres de processus sélectionnés avec un nombre minimum d'expériences. En outre, les résultats obtenus montrent que l'hypothèse H_0 est acceptée pour tous les modèles développés, et ce pour le système de l'adsorption continue et celui de la CF.

Conclusion générale et Perspectives

Conclusion générale

Au terme de ce travail nous avons montré la possibilité de traitement d'un effluent d'une tannerie moderne par deux types de procédés physico-chimiques qui sont l'adsorption continue sur lit fixe et la coagulation floculation.

Dans un premier lieu, les résultats du suivi temporel ont montré que les rejets composites prélevés des deux tanneries TA et TD présentent une forte charge polluante, surtout pendant la période estivale caractérisée par les températures élevées entraînant la putréfaction rapide des peaux animales. Les données trouvées ont dévoilé également l'effet de la grande collecte des peaux brutes après l'Aid El-Adha et l'intensification des activités des tanneries après cette période sur l'augmentation du taux de pollution généré. Les résultats de la caractérisation physico-chimique des rejets composites prélevés des deux tanneries TA et TD montrent que ces dernières génèrent des effluents d'une nature unique et complexe. En outre, nous avons trouvé que la majorité des paramètres mesurés, à savoir, la CE, la DBO5, la DCO, la MES, les formes azotées, les sulfates et les orthophosphates, présentent des valeurs élevées qui dépassent largement les normes de rejets marocaines. La caractérisation microbiologique des effluents composites TEM issues de TD et TA montrent une absence totale des germes d'origine fécale. Cependant, ces derniers ont indiqué leur présence dans les rejets provenant des différentes étapes de tannage, et ce, pour les deux sites d'études. Les données élaborées ont montré notamment, des différences significatives entre le taux de pollution généré par les deux industries, TA et de TD et qui sont vraisemblablement dues à une variation dans les processus de production.

Dans un second lieu, Les différents résultats de la caractérisation des trois matériaux adsorbants SM, CM et CV, avant saturation a contribué à la découverte du caractère basique des biomasses utilisées, et ce, en se basant sur le calcul de leur point isoélectrique et de la distinction de leur composition chimique et leur morphologie spécifique de chacun. Ils ont permis aussi de montrer que les SM et le CM se caractérisent par leur forme poreuse et cristalline riche en quartz et en calcite, alors que les CV présentent des gaines ayant une structure sphérique, notamment, riche en quartz en calcite et en mullite. La caractérisation des matériaux saturés a indiqué la rétention de certaines molécules de l'effluent comme le soufre, le chrome, l'azote et le chlore et le phosphore.

Les résultats de l'optimisation des SAU, ont montré qu'une diminution de la granulométrie et du débit de soutirage et une augmentation de la hauteur des lits adsorbants permettent d'éliminer presque 100 % de la forte pigmentation qui caractérise TEM, et ce pour les trois types d'adsorbants. Les données de la caractérisation physico-chimique de TEM après traitement par les SAU, qui montrent la faible performance des CV à éliminer les orthophosphates et les faibles TAB de la CE, de la DBO5 de la DCO et de NO_2^- par les CM et les SM, ont mis l'accent sur l'intérêt d'utiliser ces

matériaux dans un système combiné pour assurer la rétention de tous les polluants contenus dans TEM.

L'utilisation des SAM a permis l'amélioration de la qualité générale de TEM. Contrairement au SAU qui agit surtout pour éliminer la coloration et atténuer le taux de pollution de TEM, le SAM permet l'obtention d'un effluent dont la valeur des polluants rapproche davantage aux normes de rejets nationales.

La caractérisation physicochimique des deux coagulant PA et FN et de l'agent floculant HE par DRX, IRTF, MEB-EDX et ICP-AES, a montré la nature hautement carbonée de ces trois biomasses. Ensuite, les résultats de l'optimisation ont montré que :

⇒ Les conditions optimales pour le SCF à base de PA-HE consistent à ajuster le pH à 8, à choisir des concentrations de l'ordre de 1,25 $g.L^{-1}$ et de 0,6 $g.L^{-1}$ pour PA et HE respectivement, à utiliser une vitesse rapide de 170 tr.min-1 pendant 3 min et à maintenir l'agitation lente à une valeur de 30 au cours de 20 min.

⇒ Les conditions optimales pour le SCF à base de FN-HE consistent à ajuster le pH à 4, à choisir des concentrations de l'ordre de 1,25 $g.L^{-1}$ et de 0,6 $g.L^{-1}$ pour FN et HE respectivement, à utiliser une vitesse de coagulation de l'ordre de 170 $tr.min^{-1}$ pendant 3 min et à maintenir l'agitation de floculation à une valeur de 20 $tr.min^{-1}$ au cours de 50 min.

⇒ Les conditions optimales pour le SCF à base de SA-HE consistent à ajuster le pH à 8, à choisir des concentrations de l'ordre de 5 $g.L^{-1}$ et de 0,4 $g.L^{-1}$ pour SA et HE respectivement, à utiliser une vitesse de coagulation de l'ordre de 200 $tr.min^{-1}$ pendant 3 min et à maintenir l'agitation de floculation à une valeur de 25 $tr.min^{-1}$ au cours de 20 min.

La caractérisation physico-chimique de TEM après traitement par les trois SCF a prouvé que le choix des paramètres opératoires est un facteur clé pour obtenir le meilleur résultat et pour assurer un bon fonctionnement de ces derniers. En outre, la réalisation des expériences en tenant compte les paramètres optimaux, assure une élimination quasi-totale de l'ensemble des polluants analysés et à l'exception de la CE et de la DCO, les valeurs achevées après traitement respectent les normes législatives marocaines.

La méthodologie de surface de réponse (RSM) a été adoptée pour concevoir les expériences des deux types de traitement, pour analyser la réponse recueillie et pour obtenir un abattement optimal en termes de la DCO avec le plan Box-Behnken (BBD). Les résultats obtenus ont montré l'adéquation de tous modèles statistiques relatifs à chaque processus de traitement. Ces derniers ont permis notamment, de déceler les interactions établies entre les différents facteurs étudiés.

Les fonctions de la désirabilité présenté par le logiciel présentent des valeurs plus au moins accordées avec les tests préliminaires ;

Concernant le processus d'adsorption, la réponse prédite pour le lit à sables marins à présenté un % DCO de l'ordre de 91,56 %, et ce, pour une granulométrie de 100 µm, une hauteur du lit adsorbeur à sables marins de 15 cm et un débit de soutirage de 88,75 $mL.min^{-1}$. Alors que, le TAB optimal des tests préliminaires a été achevé pour une granulométrie de 100 µm, une hauteur du lit adsorbeur à sables marins de 7 cm et un débit de soutirage de 25 $mL.min^{-1}$. Les données graphiques générées par les plans d'expériences montrent que la granulométrie des CM de 100 µm, le débit de soutirage de 36,25 $mL.min^{-1}$ et la hauteur du lit adsorbeur de 12 cm sont les conditions optimales pour achever un abattement prédit de la DCO de l'ordre de 97,95 %. A l'encontre de ces données, le bon fonctionnement du lit à cendres de mâchefers exige une faible granulométrie de 100 µm, une hauteur importante de 15 cm et un débit minime de 25 $mL.min^{-1}$. Le logiciel a estimé que les conditions opérationnelles relatifs au système adsorbeur à cendres volante doivent être fixées à 100 µm pour GF, à 12 cm pour HF et à 88,75 $mL.min^{-1}$ pour DF, pour atteindre une réponse de 98,69 %. En revanche, selon les données de l'optimisation préliminaire, le lit à CV assure une haute performance avec GS égale à 100 µm, HS égale à 15 et DS de 25 $mL.min^{-1}$.

A propos du système de coagulation floculation, l'augmentation de la réponse par le SCF à base de PA-HE au maximum avec une efficacité d'élimination de 95,15%, consiste à fixer les niveaux de désirabilité prédits par le modèle statistique à un pH de 4,5, à une concentration du bio-coagulant PA d'1 $g.L^{-1}$ et à une concentration du bio-floculant HE de 1,2 $g.L^{-1}$. Pour le SCF à base de FN-HE, le résultat obtenu montre que les valeurs des paramètres suivants : un pH acide de 4,5, une faible concentration de *Trigonelle fenugrec* de 1 $g.L^{-1}$ et une forte concentration de *Hibiscus esculentus* de 1 $g.L^{-1}$ sont les conditions optimales prédites pour atteindre la meilleure réponse et rendre l'abattement de la DCO maximal avec un pourcentage de 99,08%. Cependant, les résultats relatifs au SCF à base de SA-HE montrent que, le logiciel a prédit un objectif de 98,59 % d'abattement de la DCO dans les conditions optimales de 8,5 pour le pH, de 3 $g.L^{-1}$ pour le dosage de l'alun et de 1,2 $g.L^{-1}$ pour la concentration de l'aide coagulant HE. Ces résultats sont partiellement différents par rapport au conditions expérimentales prescrites ci-dessus.

Perspectives

Pour compléter ce travaille nous pourrons effectuer d'autres études qui permettront de :

- Combiner les trois types d'adsorbant dans un système à adsorbeurs multiples afin d'améliorer l'efficacité du traitement.
- Utiliser le plan de mélange pour pouvoir tester les trois coagulants dans le même système de coagulation floculation.
- Adopter le traitement adéquat pour chaque type de rejet générés par l'industrie de tannage.
- Réutiliser les déchets solides de la tannerie dans le processus de l'adsorption et celui de la coagulation floculation.
- Faire des études *in vivo* et *in vitro* pour évaluer la toxicité des rejets de tannage et plus particulièrement celle du chrome sur des plantes et sur des rats.
- Utiliser l'effluent traité pour l'irrigation des plantes et suivre leur croissance.
- Adopter un système qui inclue les deux types de traitement et l'appliquer à l'échelle pilote tout en déterminant le débit journalier des rejets, la cappacité des bassins et le coût oppérationel.
- Tester la capacité des matériaux utilisés au cours de cette étude pour l'épuration d'autres types d'effluents ayant une composition différente.
- Isoler des souches qui tolèrent la forte teneur en chrome et leurs utilisations dans un traitement biologique.

Références

Abdelaziz, S., Al Yousef, H.M., Al-Qahtani, A.S., Hassan, W.H.B., Fantoukh, O.I., El-Sayed, M.A., 2020. Phytochemical profile, antioxidant and cytotoxic potential of Parkinsonia aculeata L. growing in Saudi Arabia. Saudi Pharm. J. 28, 1129–1137. https://doi.org/10.1016/j.jsps.2020.08.001

Abdullah, M., Roslan, A., Kamarulzaman, M.F.H., Erat, M.M., 2017. Colloids Removal from Water Resources Using Natural Coagulant : Acacia Auriculiformis 020243. https://doi.org/10.1063/1.5002437

Aboulhassan, M.A., Souabi, S., Yaacoubi, A., Zaim, N., Bouthir, F.Z., 2008. Les effluents de tannerie caractérisation et impact sur le milieu marin. Rev. des Sci. l'eau 21, 463–473. https://doi.org/10.7202/019168ar

Achazhiyath Edathil, A., Pal, P., Kannan, P., Banat, F., 2020. Total organic acid adsorption using alginate/clay hybrid composite for industrial lean amine reclamation using fixed-bed: Parametric study coupled with foaming. Int. J. Greenh. Gas Control 94, 102907. https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2019.102907

Agrela, F., Cabrera, M., Morales, M.M., Zamorano, M., Alshaaer, M., 2018. Biomass fly ash and biomass bottom ash, New Trends in Eco-efficient and Recycled Concrete. https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102480-5.00002-6

Aguilar-Ascon, E., Marrufo-Saldana, L., Neyra-Ascon, W., 2020. Efficiency of Electrocoagulation Method to Reduce COD, BOD and TSS in Tannery Industry Wastewater: Application of the Box-Behnken Design. Leather Footwear J. 20, 217–228. https://doi.org/10.24264/lfj.20.3.1

Ahmad, A.L., Ismail, S., Ibrahim, N., Bhatia, S., 2003. Removal of suspended solids and residual oil from palm oil mill effluent. J. Chem. Technol. Biotechnol. 78, 971–978. https://doi.org/10.1002/jctb.892

Ahmed, M.J., Hameed, B.H., 2018. Removal of emerging pharmaceutical contaminants by adsorption in a fixed-bed column: A review. Ecotoxicol. Environ. Saf. 149, 257–266. https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.12.012

Aichour, A., Zaghouane-Boudiaf, H., Mohamed Zuki, F.B., Kheireddine Aroua, M., Ibbora, C.V., 2019. Low-cost, biodegradable and highly effective adsorbents for batch and column fixed bed adsorption processes of methylene blue. J. Environ. Chem. Eng. 7, 103409. https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103409

Aissaoui, J., Kacem, M., Dubujet, P., Mgaidi, A., 2017. Study of multicompound sorption of Lead and Pyrene on a reconstituted soil: batch and fixed bed column tests. Soil Sediment Contam. 26, 404–425. https://doi.org/10.1080/15320383.2017.1339667

Ait Kadi, M., Ziyad, A., 2018. Integrated water resources management in morocco. Water Resour. Dev. Manag. 143–163. https://doi.org/10.1007/978-981-10-7913-9_6

Akar, S.T., Aslan, S., Akar, T., 2018. Conversion of natural mineral to effective geosorbent by coating MnO2 and its application potential for dye contaminated wastewaters. J. Clean. Prod. 189, 887–897. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.04.063

Akazdam, S., Chafi, M., Yassine, W., Sebbahi, L., Gourich, B., Barka, N., 2017. Decolourization of cationic and anionic dyes from aqueous solution by adsorption on NaOH treated eggshells: Batch and fixed bed column study using Response Surface Methodology. J. Mater. Environ. Sci. 8, 784–800.

Akbari, S., Abdurahman, N.H., Fayaz, F., Noory, V., 2021. Iridoids of fenugreek (Trigonella-foenum-graecum L.) seed extract detected via LC-QTOF-MS analysis. Futur. Foods 4, 100067. https://doi.org/10.1016/j.fufo.2021.100067

Akbari, S., Abdurahman, N.H., Yunus, R.M., Alara, O.R., 2019. Materials Science for Energy Technologies Extraction , characterization and antioxidant activity of fenugreek (Trigonella-Foenum Graecum) seed oil. Mater. Sci. Energy Technol. 2, 349–355. https://doi.org/10.1016/j.mset.2018.12.001

Akhlaghi, N., Najafpour-Darzi, G., Younesi, H., 2020. Facile and green synthesis of cobalt oxide nanoparticles using ethanolic extract of Trigonella foenumgraceum (Fenugreek) leaves. Adv. Powder Technol. 31, 3562–3569. https://doi.org/10.1016/j.apt.2020.07.004

Aktar, J., 2021. Batch adsorption process in water treatment, in: Intelligent Environmental Data Monitoring for Pollution Management. Elsevier, pp. 1–24. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819671-7.00001-4

Al-Ghouti, M.A., Khan, M., Nasser, M.S., Al-Saad, K., Heng, O.E., 2021. Recent advances and applications of municipal solid wastes bottom and fly ashes: Insights into sustainable management and conservation of resources. Environ. Technol. Innov. 21, 101267. https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.101267

Al-Jabari, M., Sawalha, H., Pugazhendhi, A., Rene, E.R., 2021. Cleaner production and resource recovery opportunities in leather tanneries: Technological applications and perspectives. Bioresour. Technol. Reports 16, 100815. https://doi.org/10.1016/j.biteb.2021.100815

Alaoui, M.A., Ezzine, M., Azzi, M., 2012. Applying the principles of sustainable development in the leather industry in Morocco: Tannery case. Int. J. Environ. Sustain. Dev. 11, 180–193. https://doi.org/10.1504/IJESD.2012.049194

Alardhi, S.M., Albayati, T.M., Alrubaye, J.M., 2020. Adsorption of the methyl green dye pollutant from aqueous solution using mesoporous materials MCM-41 in a fixed-bed column. Heliyon 6, e03253. https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e03253

Almajed, A., Ahmad, M., Usman, A.R.A., Al-Wabel, M.I., 2021. Fabrication of sand-based novel adsorbents embedded with biochar or binding agents via calcite precipitation for sulfathiazole scavenging. J. Hazard. Mater. 405, 124249. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124249

Alwi, H., Idris, J., Musa, M., Ku Hamid, K.H., 2013. A preliminary study of banana stem juice as a plant-based coagulant for treatment of spent coolant wastewater. J. Chem. 2013. https://doi.org/10.1155/2013/165057

Alzeyadi, A., Al-ansari, N., 2020. PERFORMANCE INVESTIGATION OF FURNACE BOTTOM ASH AS A FILTER MEDIA FOR PHOSPHATE REMOVAL. Environ. Eng. Manag. J. 19, 643–653.

Amadeus, B.F.F., 2014. Le Maroc et l ' Afrique. Rabat.

Amira, F., Mohammad, B., Selvarajoo, A., Sethu, V., 2021. Journal of Environmental Chemical Engineering Utilisation of natural plant-based fenugreek (Trigonella foenum-graecum) coagulant and okra (Abelmoschus escluentus) flocculant for palm oil mill effluent (POME) treatment. J. Environ. Chem. Eng. 9, 104667. https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104667

Amran, A.H., Zaidi, N.S., Muda, K., Loan, L.W., 2018. Effectiveness of Natural Coagulant in Coagulation Process : A Review. Int. J. Eng. Technol. 7, 34–37.

Amuda, O.S., Amoo, I.A., 2007. Coagulation/flocculation process and sludge conditioning in beverage industrial wastewater treatment. J. Hazard. Mater. 141, 778–783. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.07.044

Anastasakis, K., Kalderis, D., Diamadopoulos, E., 2009. Flocculation behavior of mallow and okra mucilage in treating wastewater. Desalination 249, 786–791. https://doi.org/10.1016/j.desal.2008.09.013

Ang, T.N., Young, B.R., Taylor, M., Burrell, R., Aroua, M.K., Baroutian, S., 2020. Breakthrough analysis of continuous fixed-bed adsorption of sevoflurane using activated carbons. Chemosphere 239, 124839. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.124839

Anteneh, W., Sahu, O.P., 2014. Natural Coagulant for the Treatment of Food Industry Wastewater. Int. Lett. Nat. Sci. 9, 27–35. https://doi.org/10.18052/www.scipress.com/ilns.9.27

Antov, M.G., Šć, M.B., Prodanovi, J.M., Kuki, D. V, Vasi, V.M., Tatjana, R.Đ., Milo, M.M., 2018. Industrial Crops & Products Common oak (Quercus robur) acorn as a source of natural coagulants for water turbidity removal 117, 340–346. https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.03.022

Anuar, N.M., Chan, C.M., 2020. Adsorption of Escherichia coli from landfill leachate using Dredged marine soils as Geosorbent: The influence of temperature. Mater. Today Proc. 31, 278–281. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.06.007

Araújo, C.S.T., Alves, V.N., Rezende, H.C., Almeida, I.L.S., De Assunção, R.M.N., Tarley, C.R.T., Segatelli, M.G., Coelho, N.M.M., 2010. Characterization and use of Moringa oleifera seeds as biosorbent for removing metal ions from aqueous effluents. Water Sci. Technol. 62, 2198–2203. https://doi.org/10.2166/wst.2010.419

Araujo, C.S.T., Carvalho, D.C., Rezende, H.C., Almeida, I.L.S., Coelho, L.M., Coelho, N.M.M., Marques, T.L., Alves, V.N., 2013. Bioremediation of Waters Contaminated with Heavy Metals Using Moringa oleifera Seeds as Biosorbent. Appl. Bioremediation - Act. Passiv. Approaches. https://doi.org/10.5772/56157

Aregu, M.B., Asfaw, S.L., Khan, M.M., 2018. Identification of two low-cost and locally available filter media (pumice and scoria) for removal of hazardous pollutants from tannery wastewater. Environ. Syst. Res. 7. https://doi.org/10.1186/s40068-018-0112-2

Argiz, C., Sanjuán, M.Á., Menéndez, E., 2017. Coal Bottom Ash for Portland Cement Production. Adv. Mater. Sci. Eng. 2017. https://doi.org/10.1155/2017/6068286

Arida, C.V.J., de Luna, M.D.G., Futalan, C.M., Wan, M.W., 2016. Optimization of As(V) removal using chitosan-coated bentonite from groundwater using Box–Behnken design: effects of adsorbent mass, flow rate, and initial concentration. Desalin. Water Treat. 57, 18739–18747. https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1094420

Armbruster, M.H., Austin, J.B., 1938. The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Mica. J. Am. Chem. Soc. 60, 467–475. https://doi.org/10.1021/ja01269a066

Arukula, D., Prem, P., Tanwi, P., Hariraj, S., Vijay, L.M., Brijesh, K.M., 2018. Treatment of tannery wastewater using aluminium formate: Influence of the formate over sulphate-based coagulant. Glob. Nest J. 20, 458–464. https://doi.org/10.30955/gnj.002528

Asyikin, N., Najib, M., Sethu, V., 2020. Artificial Neural Network (ANN) Modelling of Palm Oil Mill Effluent (POME) Treatment with Natural Bio-coagulants. Environ. Process. 7, 509–535. https://doi.org/https://doi.org/10.1007/s40710-020-00431-w

Ayoub, G.M., Hamzeh, A., Semerjian, L., 2011. Post treatment of tannery wastewater using lime/bittern coagulation and activated carbon adsorption. Desalination 273, 359–365. https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.01.045

Azad Roosta, M., Tamaddon, A., Moniri, E., 2020. Extraction of Cetirizine Using Magnetic Nanoparticles of Hengam Island Sand and Determination by HPLC. Biquarterly Iran. J. Anal. Chem. 7, 14–20.

Azoulay, K., Bencheikh, I., Moufti, A., Dahchour, A., Mabrouki, J., Hajjaji, S. El, Bencheikh, I., Moufti, A., Dahchour, A., Mabrouki, J., Hajjaji, S. El, Between, C.S., 2020. COMPARATIVE STUDY BETWEEN STATIC AND DYNAMIC ADSORPTION EFFICIENCY OF DYES BY THE MIXTURE OF PALM WASTE USING THE CENTRAL COMPOSITE DESIGN. Chem. Data Collect. 100385. https://doi.org/10.1016/j.cdc.2020.100385

Bahoria, B. V., Parbat, D.K., Nagarnaik, P.B., 2018. XRD Analysis of Natural sand, Quarry dust, waste plastic (ldpe) to be used as a fine aggregate in concrete. Mater. Today Proc. 5, 1432–1438. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.11.230

Baig, U., Faizan, M., Sajid, M., 2021. Effective removal of hazardous pollutants from water and deactivation of water-borne pathogens using multifunctional synthetic adsorbent materials: A review. J. Clean. Prod. 302, 126735. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.126735

Baimatova, N., Kenessov, B., Koziel, J.A., Carlsen, L., Bektassov, M., Demyanenko, O.P., 2016. Simple and accurate quantification of BTEX in ambient air by SPME and GC-MS. Talanta 154, 46–52. https://doi.org/10.1016/j.talanta.2016.03.050

Bakkali, M.E.L., Bahri, M., Gmouh, S., Jaddi, H., Bakkali, M., Laglaoui, A., Mzibri, M.E.L., 2013. Characterization of bottom ash from two hospital waste incinerators in Rabat, Morocco. Waste Manag. Res. 31, 1228–1236. https://doi.org/10.1177/0734242X13507308

Baresova, M., Pivokonsky, M., Novotna, K., Naceradska, J., Branyik, T., 2017. An application of cellular organic

matter to coagulation of cyanobacterial cells (Merismopedia tenuissima). Water Res. 122, 70–77. https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.05.070

Bayat, M., Javanbakht, V., Esmaili, J., 2018. Synthesis of zeolite/nickel ferrite/sodium alginate bionanocomposite via a co-precipitation technique for efficient removal of water-soluble methylene blue dye. Biol. Macromol. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.05.012

Bayoussef, A., Oubani, M., Loutou, M., Taha, Y., Benzaazoua, M., Manoun, B., Hakkou, R., 2020. Manufacturing of high-performance ceramics using clays by-product from phosphate mines. Mater. Today Proc. 37, 3994–4000. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.10.800

Bedolla, P.O., Feldbauer, G., Wolloch, M., Eder, S.J., Dörr, N., Mohn, P., Redinger, J., Vernes, A., 2014. Effects of van der Waals interactions in the adsorption of isooctane and ethanol on Fe(100) surfaces. J. Phys. Chem. C 118, 17608–17615. https://doi.org/10.1021/jp503829c

Beg, K.R., Ali, S., Box, P.O., Code, P., 2008. Chemical Contaminants and Toxicity of Ganga River Sediment from Up and Down Stream Area at Kanpur 4, 362–366.

Beghetto, V., Zancanaro, A., Scrivanti, A., Matteoli, U., Pozza, G., 2013. The Leather Industry : A Chemistry Insight Part I : an Overview of the Industrial Process. Sci. Ca' Foscari 1, 12–22. https://doi.org/10.7361/SciCF-448

Behloul, S., Zertal, A., 2020. Cinnamon mucilage as a natural flocculant for dyestuff removal. Int. J. Environ. Anal. Chem. 00, 1–14. https://doi.org/10.1080/03067319.2020.1751833

Benafqir, M., Anfar, Z., Abbaz, M., El Haouti, R., Lhanafi, S., Azougarh, Y., Ait El Fakir, A., Ez-zahery, M., El Alem, N., 2019. Hematite–titaniferous sand as a new low-cost adsorbent for orthophosphates removal: Adsorption, mechanism and Process Capability study. Environ. Technol. Innov. 13, 153–165. https://doi.org/10.1016/j.eti.2018.10.009

Bharagava, R.N., Saxena, G., Mulla, S.I., Patel, D.K., 2018. Characterization and Identification of Recalcitrant Organic Pollutants (ROPs) in Tannery Wastewater and Its Phytotoxicity Evaluation for Environmental Safety. Arch. Environ. Contam. Toxicol. 75, 259–272. https://doi.org/10.1007/s00244-017-0490-x

Bhatt, A., Priyadarshini, S., Acharath Mohanakrishnan, A., Abri, A., Sattler, M., Techapaphawit, S., 2019. Physical, chemical, and geotechnical properties of coal fly ash: A global review. Case Stud. Constr. Mater. 11, e00263. https://doi.org/10.1016/j.cscm.2019.e00263

Biswas, S., Mishra, U., 2015. Continuous Fixed-Bed Column Study and Adsorption Modeling: Removal of Lead Ion from Aqueous Solution by Charcoal Originated from Chemical Carbonization of Rubber Wood Sawdust. J. Chem. 2015, 1–9. https://doi.org/10.1155/2015/907379

Borchate, S.S., Kulkarni, G.S., Kore, S. V, Kore, V.S., 2012. Application of Coagulation- Flocculation for Vegetable Tannery Wastewater. Int. J. Eng. Sci. Technol. 4, 1944–1948.

Bosnic, M., Buljan, J., Daniels, R.P., 2000. Pollutants in tannery effluents. United Nations Ind. Dev. Organ. 26.

Bouatay, F., Eljebsi, N., Dridi-Dhaouadi, S., Mhenni, F., 2017. Valorization of the Vicia faba mucilage on textile wastewater treatment as a bio- fl occulant : process development and optimization using response surface methodology (RSM). Water Sci. Technol. | 75, 629–642. https://doi.org/10.2166/wst.2016.480

Bouatay, F., Mhenni, F., 2014. Use of the Cactus Cladodes Mucilage (Opuntia Ficus Indica) As an Eco-Friendly Flocculants: Process Development and Optimization using Stastical Analysis. Int. J. Environ. Res. 8, 1295–1308.

Boukhair, A., Belahbib, L., Azkour, K., Nebdi, H., Benjelloun, M., Nourreddine, A., 2016. Assessment of the Radiological Impact on the Environment near a Storage Site of Coal Ashes in a Thermal Power Plant. World J. Nucl. Sci. Technol. 06, 206–216. https://doi.org/10.4236/wjnst.2016.64022

Brar, V., Kaur, G., 2018. Preparation and Characterization of Polyelectrolyte Complexes of Hibiscus esculentus (Okra) Gum and Chitosan. Int. J. Biomater. 2018. https://doi.org/10.1155/2018/4856287

Bratby, J., 2006. coagulation and flocculation in water and wastwater treatment, second edi. ed. IWA Publishing, London.

Breck, D.W., Eversole, W.G., Milton, R.M., Reed, T.B., Thomas, T.L., 1956. Crystalline Zeolites. I. The Properties of a New Synthetic Zeolite, Type A. J. Am. Chem. Soc. 78, 5963–5972. https://doi.org/10.1021/ja01604a001

Briano, J.A., Cordo, H.A., Jack Deloach, C., 2002. Biology and field observations of Penthobruchus germaini (Coleoptera: Bruchidae), a biological control agent for Parkinsonia aculeata (Caesalpiniaceae). Biol. Control 24, 292–299. https://doi.org/10.1016/S1049-9644(02)00033-6

Bruno, P., Campo, R., Giustra, M.G., De Marchis, M., Di Bella, G., 2020. Bench scale continuous coagulation-flocculation of saline industrial wastewater contaminated by hydrocarbons. J. Water Process Eng. 34, 101156. https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101156

Buema, G., Lupu, N., Chiriac, H., Ciobanu, G., Bucur, R.D., Bucur, D., Favier, L., Harja, M., 2021. Performance assessment of five adsorbents based on fly ash for removal of cadmium ions. J. Mol. Liq. 333, 115932. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.115932

Bulletin officiel, 2018.

Butool, B., Mahendra, B.G., Raveendhar, N., 2018. Treatability Studies on Tannery Wastewater. J. Eng. Res. Appl. 8, 25–29. https://doi.org/10.9790/9622-0807032529

Carneiro-Marra, L., Sad, L., Da Silva-Batista, M., 2019. Evaluation of mucilage and powder of Okra as bio-flocculant in water treatment. Rev. ION 32, 53–58. https://doi.org/10.18273/revion.v32n2-2019005

Carneiro, M.A., Pintor, A.M.A., Boaventura, R.A.R., Botelho, C.M.S., 2021. Current trends of arsenic adsorption in continuous mode: Literature review and future perspectives. Sustain. 13, 1–25. https://doi.org/10.3390/su13031186

Cassabarbosa, L.A., Procópio, R.E.L., Matos, I.T.S.R., Filho, S.A., 2015. Isolation and characterization of yeasts capable of efficient utilization of hemicellulosic hydrolyzate as the carbon source. Genet. Mol. Res. 14, 11605–11612. https://doi.org/10.4238/2015.September.28.12

Castellanos-Arévalo, D.C., Castellanos-Arévalo, A.P., Camarena-Pozos, D.A., Colli-Mull, J.G., Maldonado-Vega, M., 2015. Evaluation of microbial load in oropharyngeal mucosa from tannery workers. Saf. Health Work 6, 62–70. https://doi.org/10.1016/j.shaw.2014.09.003

Cechinel, M.A.P., Mayer, D.A., Mazur, L.P., Silva, L.G.M., Girardi, A., Vilar, V.J.P., de Souza, A.A.U., Selene, S.M.A., 2018. Application of ecofriendly cation exchangers (Gracilaria caudata and Gracilaria cervicornis) for metal ions separation and recovery from a synthetic petrochemical wastewater: Batch and fixed bed studies. J. Clean. Prod. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.11.235

Chandan, K.K., Karmakar, G.P., 2020. Polysaccharide-Based Flocculants for Industrial Effluents. Encycl. Renew. Sustain. Mater. 171, 858–872. https://doi.org/10.1016/b978-0-12-803581-8.11544-9

Chauhan, Y.P., 2017. Design of Laboratory Scale Packed bed column for adsorption of phenol on to modified coal fly ash (MCFA) Plastic Waste Management View project phd wirk in chemical engg View project. Int. J. Sci. Eng. Technol. Res. 623–625.

Chiang, Y., Liang, W., Yang, S., Bond, C.R., You, W., Lively, R.P., Nair, S., 2019. Separation and Purification of Furans from n-Butanol by Zeolitic Imidazole Frameworks: Multicomponent Adsorption Behavior and Simulated Moving Bed Process Design. ACS Sustain. Chem. Eng. 7, 16560–16568. https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b03850

China, C.R., Maguta, M.M., Nyandoro, S.S., Hilonga, A., Kanth, S. V., Njau, K.N., 2020. Alternative tanning technologies and their suitability in curbing environmental pollution from the leather industry: A comprehensive review. Chemosphere 254, 126804. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126804

Chinson, C., 2020. TREATMENT OF PULP AND PAPER MILL WASTEWATER USING MORINGA OLEIFERA VIA COAGULATION-FLOCCULATION TREATMENT PROCESS. Sci. Total Environ. 333, 37–58. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2004.05.017

Choong Lek, B.L., Angela Paul, P., Kevin Hwang Qi, C., Pavithran, R., Vasanthi, S., Selvarajoo, A., Arumugasamy, S.K., 2018. Treatment of palm oil mill effluent (POME) using chickpea (Cicer arietinum) as a natural coagulant and flocculant: Evaluation, process optimization and characterization of chickpea powder. J. Environ. Chem. Eng. https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.09.038

Chotpantarat, S., Kiatvarangkul, N., 2018. Facilitated transport of cadmium with montmorillonite KSF colloids under different pH conditions in water-saturated sand columns: Experiment and transport modeling. Water Res. 146, 216–231. https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.09.010

Choubert, J.-M., Martin Ruel, S., Coquery, M., 2009. Prélèvement et échantillonnage des substances prioritaires et émergentes dans les eaux usées. Tech. Sci. Méthodes 88–101. https://doi.org/10.1051/tsm/200904088

Choudhary, M., Ray, M.B., Neogi, S., 2019. Evaluation of the potential application of cactus (Opuntia ficus-indica) as a bio-coagulant for pre-treatment of oil sands process-affected water. Sep. Purif. Technol. 209, 714–724. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.09.033

Chowdhary, P., Raj, A., Bharagava, R.N., 2018. Environmental pollution and health hazards from distillery wastewater and treatment approaches to combat the environmental threats: A review. Chemosphere 194, 229–246. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.11.163

Chowdhury, M., Mostafa, M.G., Biswas, T.K., Mandal, A., Saha, A.K., 2015. Characterization of the Effluents from Leather Processing Industries. Environ. Process. 2, 173–187. https://doi.org/10.1007/s40710-015-0065-7

Choy, S.Y., Prasad, K.M.N., Wu, T.Y., Raghunandan, M.E., Ramanan, R.N., 2014. Utilization of plant-based natural coagulants as future alternatives towards sustainable water clarification. J. Environ. Sci. (China) 26, 2178–2189. https://doi.org/10.1016/j.jes.2014.09.024

Choy, S.Y., Prasad, K.M.N., Wu, T.Y., Ramanan, R.N., 2015. A review on common vegetables and legumes as promising plant-based natural coagulants in water clarification. Int. J. Environ. Sci. Technol. 12, 367–390. https://doi.org/10.1007/s13762-013-0446-2

Collivignarelli, M.C., Abbà, A., Carnevale Miino, M., Damiani, S., 2019. Treatments for color removal from wastewater: State of the art. J. Environ. Manage. 236, 727–745. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.11.094

Corà, F., Alfredsson, M., Barker, C.M., Bell, R.G., Foster, M.D., Saadoune, I., Simperler, A., Catlow, C.R.A., 2003. Modeling the framework stability and catalytic activity of pure and transition metal-doped zeotypes. J. Solid State Chem. 176, 496–529. https://doi.org/10.1016/S0022-4596(03)00275-5

Córdoba, P., Diego, R., 2019. Oxy-Coal Combustion Fly Ashes: Leachability of Inorganic Trace Contaminants. Energy and Fuels 33, 4531–4541. https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b04164

Covington, B.T., 2009. 3. Curing and Preservation of Hides and Skins. Sci. leather 72–94.

da Silva, G.S., dos Santos, F.A., Roth, G., Frankenberg, C.L.C., 2020. Electroplating for chromium removal from tannery wastewater. Int. J. Environ. Sci. Technol. 17, 607–614. https://doi.org/10.1007/s13762-019-02494-1

da Silva, I.J.S., Lavorante, A.F., Paim, A.P.S., da Silva, M.J., 2020. Microwave-assisted digestion employing diluted nitric acid for mineral determination in rice by ICP OES. Food Chem. 319, 126435. https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.126435

da Silva, L.I.D., Pontes, F.V.M., Carneiro, M.C., Monteiro, M.I.C., de Almeida, M.D., Neto, A.A., 2011. Evaluation of the chromium bioavailability in tanned leather shavings using the SM&T sequential extractions scheme. Chem. Speciat. Bioavailab. 23, 183–187. https://doi.org/10.3184/095422911X13027118597382

Dąbrowski, A., 2001. Adsorption — from theory to practice. Adv. Colloid Interface Sci. 93, 135–224.

https://doi.org/10.1016/S0001-8686(00)00082-8
Das, C., DasGupta, S., De, S., 2007. Treatment of soaking effluent from a tannery using membrane separation processes. Desalination 216, 160–173. https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.01.006
Dave, P.C., Dave, B.N., 2021. PHYTOCHEMICAL , MINERAL COMPOSITION SCREENING AND PHARMACOGNOSTIC EVALUATION OF HIBISCUS ESCULENTUS. World J. Pharm. Res. 10, 1048–1060. https://doi.org/10.20959/wjpr20217-20846
Davodi, B., Ghorbani, M., Jahangiri, M., 2017. Adsorption of mercury from aqueous solution on synthetic polydopamine nanocomposite based on magnetic nanoparticles using Box–Behnken design. J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 80, 363–378. https://doi.org/10.1016/j.jtice.2017.07.024
de Alvarenga Pinto Cotrim, M., Mottin, A.C., Ayres, E., 2016. Preparation and Characterization of Okra Mucilage (Abelmoschus esculentus) Edible Films. Macromol. Symp. 367, 90–100. https://doi.org/10.1002/masy.201600019
de Aquino, T.F., Estevam, S.T., Viola, V.O., Marques, C.R.M., Zancan, F.L., Vasconcelos, L.B., Riella, H.G., Pires, M.J.R., Morales-Ospino, R., Torres, A.E.B., Bastos-Neto, M., Cavalcante, C.L., 2020. CO2 adsorption capacity of zeolites synthesized from coal fly ashes. Fuel 276, 118143. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118143
De Koning, P.., 2020. Deforestation related to Beef & Leather Supply Chains in Latin America and export to Europe.
De Nicola, E., Meriç, S., Della Rocca, C., Gallo, M., Iaccarino, M., Manini, P., Petruzzelli, D., Belgiorno, V., Cheggour, M., Di Gennaro, A., Moukrim, A., Tünay, O., Pagano, G., 2007. Wastewater toxicity of tannin- versus chromium-based leather tanneries in Marrakesh, Morocco. Arch. Environ. Contam. Toxicol. 53, 321–328. https://doi.org/10.1007/s00244-006-0181-5
Dearfield, K.L., Abernathy, C.O., Ottley, M.S., Brantner, J.H., Hayes, P.F., 1988. Acrylamide: its metabolism, developmental and reproductive effects, genotoxicity, and carcinogenicity. Mutat. Res. Genet. Toxicol. 195, 45–77. https://doi.org/10.1016/0165-1110(88)90015-2
Deghles, A., Kurt, U., 2016. Treatment of tannery wastewater by a hybrid electrocoagulation/electrodialysis process. Chem. Eng. Process. Process Intensif. 104, 43–50. https://doi.org/10.1016/j.cep.2016.02.009
Demir, U., Yamik, A., Kelebek, S., Oteyaka, B., Ucar, A., Sahbaz, O., 2008. Characterization and column flotation of bottom ashes from Tuncbilek power plant. Fuel 87, 666–672. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2007.05.040
Deng, Y., Yang, X., Zhang, X., Cao, H., Mao, L., Yuan, M., Liao, W., 2020. Novel fenugreek gum-cellulose composite hydrogel with wound healing synergism: Facile preparation, characterization and wound healing activity evaluation. Int. J. Biol. Macromol. 160, 1242–1251. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.05.220
Dhull, S.B., Sandhu, K.S., Punia, S., Kaur, M., Chawla, P., Malik, A., 2020. Functional, thermal and rheological behavior of fenugreek (Trigonella foenum–graecum L.) gums from different cultivars: A comparative study. Int. J. Biol. Macromol. 159, 406–414. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.05.094
Di Bella, G., Giustra, M.G., Freni, G., 2014. Optimisation of coagulation/flocculation for pre-treatment of high strength and saline wastewater: Performance analysis with different coagulant doses. Chem. Eng. J. 254, 283–292. https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.05.115
Díaz-Blancas, V., Aguilar-Madera, C.G., Flores-Cano, J. V., Leyva-Ramos, R., Padilla-Ortega, E., Ocampo-Pérez, R., 2020. Evaluation of mass transfer mechanisms involved during the adsorption of metronidazole on granular activated carbon in fixed bed column. J. Water Process Eng. 36, 101303. https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101303
Diaz, A., Rincon, N., Escorihuela, A., Fernandez, N., Chacin, E., Forster, C.F., 1999. A preliminary evaluation of turbidity removal by natural coagulants indigenous to Venezuela. Process Biochem. 35, 391–395. https://doi.org/10.1016/S0032-9592(99)00085-0
Ding, Y., Zhao, J., Wei, L., Li, W., Chi, Y., 2019. Effects of mixing conditions on floc properties in magnesium hydroxide continuous coagulation process. Appl. Sci. 9. https://doi.org/10.3390/app9050973
Divband Hafshejani, L., Hooshmand, A., Naseri, A.A., Mohammadi, A.S., Abbasi, F., Bhatnagar, A., 2016. Removal of nitrate from aqueous solution by modified sugarcane bagasse biochar. Ecol. Eng. 95, 101–111. https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2016.06.035
Divya, B., Mruthunjaya, K., Manjula, S.., 2011. Parkinsonia aculeata: A phytopharmacological review. Asian J. Plant Sci. 10, 175–181.
Dixit, S., Yadav, A., Dwivedi, P.D., Das, M., 2015. Toxic hazards of leather industry and technologies to combat threat: A review. J. Clean. Prod. 87, 39–49. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.10.017
Dkhissi, O., El Hakmaoui, A., Souabi, S., Chatoui, M., Jada, A., Akssira, M., 2018. Treatment of vegetable oil refinery wastewater by coagulation-flocculation process using the cactus as a bio-flocculant. J. Mater. Environ. Sci. 9, 18–25. https://doi.org/10.26872/jmes.2018.9.1.3
Domínguez, J.R., Dur, C.J., 2021. Synthesis and characterisation of acid / basic modified adsorbents . Application for chlorophenols removal. https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.112187
Dra, A., El Gaidoumi, A., Tanji, K., Chaouni Benabdallah, A., Taleb, A., Kherbeche, A., 2019. Characterization and Quantification of Heavy Metals in Oued Sebou Sediments. Sci. World J. 2019. https://doi.org/10.1155/2019/7496576
Du, Z., Zheng, T., Wang, P., 2018. Experimental and modelling studies on fixed bed adsorption for Cu(II) removal from aqueous solution by carboxyl modified jute fiber. Powder Technol. 338, 952–959. https://doi.org/10.1016/j.powtec.2018.06.015
Durai, G., Rajasimman, M., 2011. Biological treatment of tannery wastewater - A review. J. Environ. Sci. Technol. 4, 1–17. https://doi.org/10.3923/jest.2011.1.17

Dyer, K.R., 1995. Sediment transport processes in estuaries. Dev. Sedimentol. 53, 423–449. https://doi.org/10.1016/S0070-4571(05)80034-2

EDEC, 2015. Secteur du cuir maroc, Feuille de route.

El-Batal, A.I., Mosallam, F.M., Ghorab, M.M., Hanora, A., Gobara, M., Baraka, A., Elsayed, M.A., Pal, K., Fathy, R.M., Abd Elkodous, M., El-Sayyad, G.S., 2020. Factorial design-optimized and gamma irradiation-assisted fabrication of selenium nanoparticles by chitosan and Pleurotus ostreatus fermented fenugreek for a vigorous in vitro effect against carcinoma cells. Int. J. Biol. Macromol. 156, 1584–1599. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.11.210

El-Khateeb, M.A., Nashy, E.H.A., Nayl, A.A.A., 2021. Combining Chemical Coagulation Process and Innovative Aerobic Reactor for the Treatment of De-Hairing Wastewater. Waste and Biomass Valorization 12, 2557–2564. https://doi.org/10.1007/s12649-020-01204-0

El Allaoui, N., Rais, Z., El Haji, M., Omor, A., Nawdali, M., Bouka, H., Taleb, M., 2017. Analytical and statistical study of the impact of artisan activities in the period of Eid all Adha on Fez city effluents. J. Mater. Environ. Sci. 8, 1434–1447.

El Fellah Idrissii, B., 2002. Evaluation et étude des paramètres physico-chimiques de la pollution générée par les unités industrielles dans la région de Fès. UNIVERSITE SIDI MOHAMED BEN ABDELLAH.

El Khalfaouy, R., Elabed, A., Khallouk, K., El Knidri, H., Belaabed, R., Addaou, A., Laajeb, A., Lahsini, A., 2017. Microfiltration process for tannery wastewater treatment from a leather industry in Fez-Morocco area. J. Mater. Environ. Sci. 8, 2276–2281.

El Mouhri, G., Merzouki, M., Belhassan, H., Miyah, Y., Amakdouf, H., Elmountassir, R., Lahrichi, A., 2020. Continuous Adsorption Modeling and Fixed Bed Column Studies: Adsorption of Tannery Wastewater Pollutants Using Beach Sand. J. Chem. 2020. https://doi.org/10.1155/2020/7613484

El Mouhri, Ghita, Merzouki, M., Miyah, Y., El Karrach, K., Mejbar, F., Elmountassir, R., Lahrichi, A., 2019. Valorization of two biological materials in the treatment of tannery effluents by filtration Treatment of tannery effluents by filtration. Moroccan J. Chem. 7, 183–193.

El Mouhri, G., Merzouki, M., Miyah, Y., El Karrach, K., Mejbar, F., Elmountassir, R., Lahrichi, A., 2019. Valorization of two biological materials in the treatment of tannery effluents by filtration Treatment of tannery effluents by filtration. Moroccan J. Chem. 7.

Elallaoui, N., Rais, Z., Omor, A., El haji, M., Taleb, M., Nawdali, M., Bouka, H., 2016. Treatment of Fez City (Morocco) Effluent by Chemical Coagulation (CC) and Electrocoagulation (EC). Int. J. Adv. Chem. Eng. Biol. Sci. 3, 1–6. https://doi.org/10.15242/IJACEBS.U0916208

Elkarrach, K., Merzouki, M., Laidi1, O., Omor, A., Benlemlih, M., 2018. Treatment of Tannery Effluents of Fez City by the Sequential Batch Reactor. Eur. J. Sci. Res. 150, 334–348.

Elmountassir, R., Bennani, B., Miyah, Y., Fegousse, A., El Mouhri, G., Oumokhtar, B., Khatouf, M., Elkarrach, K., Benjelloun Touimi, G., Lahrichi, A., 2019. Microbiological and Physicochemical Characterization of Hospital Effluents before and after Treatment with Two Types of Sawdust. J. Chem. 2019, 1–10. https://doi.org/10.1155/2019/3275101

Elmrabet, R., El Harfi, A., El Youbi, M.S., 2019. Study of properties of fly ash cements. Mater. Today Proc. 13, 850–856. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.04.048

Elsayed, E.M., El-den, A.A.N., Elkady, M.F., Zaatout, A.A., 2020. Comparison of coagulation performance using natural coagulants against traditional ones. Sep. Sci. Technol. 00, 1–9. https://doi.org/10.1080/01496395.2020.1795674

Erdem, M., Özverdi, A., 2008. Leaching behavior of chromium in chrome shaving generated in tanning process and its stabilization. J. Hazard. Mater. 156, 51–55. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.11.111

Esgair, K.K., 2018. Comparison between Performance of Okra Waste and Wheat Bran for Removing some Heavy Metals from Wastewater. Al-Nahrain J. Eng. Sci. 21, 36–44.

Falkenmark, M., Rockström, J., Karlberg, L., 2009. Present and future water requirements for feeding humanity. Food Secur. 1, 59–69. https://doi.org/10.1007/s12571-008-0003-x

FAO, 2016. WORLD STATISTICAL COMPENDIUM FOR RAW HIDES AND SKINS, LEATHER AND LEATHER FOOTWEAR 1998-2014.

Farrukh, S., Fan, X., Mustafa, K., Hussain, A., Ayoub, M., Younas, M., 2021. Nanotechnology and the Generation of Sustainable Hydrogen, Green Energy and Technology. Springer International Publishing, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-030-60402-8

Fathima, N.N., Rao, J.R., Nair, B.U., 2014. Effective Utilization of Solid Waste from Leather Industry, The Role of Colloidal Systems in Environmental Protection. Elsevier B.V. https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63283-8.00023-5

Faust, S.D., Aly, O.M., 1987. Batch Systems and Fixed and Fluidized Beds, in: Adsorption Processes for Water Treatment. Elsevier, pp. 123–165. https://doi.org/10.1016/B978-0-409-90000-2.50007-8

Fauzi, A., Fadhil, M., Malkawi, A.B., Mustafa, M., Bakri, A., 2016. Study of Fly Ash Characterization as a Cementitious Material. Procedia Eng. 148, 487–493. https://doi.org/10.1016/j.proeng.2016.06.535

FEDIC, 2016. C ’ est parti pour les écosystèmes du secteur du cuir !

Feihrmann, A.N.C., Baptista, A.T.A., Lazari, J.P., Silva, M.O., Vieira, M.F., Vieira, A.M.S., 2017. Evaluation of coagulation/floculation process for water treatment using defatted cake from Moringa oleifera. Chem. Eng. Trans. 57, 1543–1548. https://doi.org/10.3303/CET1757258

Filho, G.F. de F.A., Araújo, A.B. de F.S., Silva, L.R. de B., Barros, T.R.B., Barbosa, T.S.B., Paula, G.M. de, Barbosa,

T.L.A., Rodrigues, M.G.F., 2021. Valorization of solid waste (sugarcane bagasse ash) with applications in synthesis of zeolite NaA / Valorização de resíduos sólidos (cinza de bagaço de cana) com aplicações em síntese de zeólita NaA. Brazilian J. Dev. 7, 58748–58763. https://doi.org/10.34117/bjdv7n6-324

Fleury, M., 1964. Notes et documents sur Ferdinand de Saussure (1880-1891). École Prat. des hautes études. 4e Sect. Sci. Hist. Philol. 97, 35–67. https://doi.org/10.3406/ephe.1964.4797

Fouda, A., Hassan, S.E.D., Abdel-Rahman, M.A., Farag, M.M.S., Shehal-deen, A., Mohamed, A.A., Alsharif, S.M., Saied, E., Moghanim, S.A., Azab, M.S., 2021. Catalytic degradation of wastewater from the textile and tannery industries by green synthesized hematite (α-Fe2O3) and magnesium oxide (MgO) nanoparticles. Curr. Res. Biotechnol. 3, 29–41. https://doi.org/10.1016/j.crbiot.2021.01.004

Freitas, T.K.F.S., Oliveira, V.M., Souza, M.T.F. De, Geraldino, H.C.L., Almeida, V.C., Fávaro, S.L., Garcia, J.C., 2015. Optimization of coagulation-flocculation process for treatment of industrial textile wastewater using okra (A . esculentus) mucilage as natural coagulant. Ind. Crop. Prod. 76, 538–544. https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.06.027

Fu, L., Jiang, L., Liao, K., An, J., Huang, W., Sun, X., Li, T., He, Y., 2021. Adsorption behavior of welan gum on quartz sand in reservoir. J. Pet. Sci. Eng. 205, 108850. https://doi.org/10.1016/j.petrol.2021.108850

Fujii, S., Horie, N., Nakaibayashi, K., Kanematsu, Y., Kikuchi, Y., 2019. Design of zeolite boiler in thermochemical energy storage and transport system utilizing unused heat from sugar mill. Appl. Energy 238, 561–571. https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.01.104

Gaber, G., Shahen, S., 2020. Fenugreek Seeds Extract Performance as a Green Corrosion Inhibitor for Alpha-Brass in Nitric Acid Solution. Al-Azhar Bull. Sci. 31, 65–71. https://doi.org/10.21608/absb.2020.45897.1089

Gaidau, C., Stanculescu, I.R., Stanca, M., Cutrubinis, M., Trandafir, L., Alexandru, M., Alexe, C.A., 2021. Gamma irradiation a green alternative for hides and leather conservation. Radiat. Phys. Chem. 182, 109369. https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2021.109369

Galvín, A.P., López-Uceda, A., Cabrera, M., Rosales, J., Ayuso, J., 2021. Stabilization of expansive soils with biomass bottom ashes for an eco-efficient construction. Environ. Sci. Pollut. Res. 28, 24441–24454. https://doi.org/10.1007/s11356-020-08768-3

Gan, Y., Zhang, L., Zhang, S., 2021. The suitability of titanium salts in coagulation removal of micropollutants and in alleviation of membrane fouling. Water Res. 205, 117692. https://doi.org/10.1016/j.watres.2021.117692

Ghaedi, A.M., Vafaei, A., 2017. Applications of artificial neural networks for adsorption removal of dyes from aqueous solution: A review. Adv. Colloid Interface Sci. 245, 20–39. https://doi.org/10.1016/j.cis.2017.04.015

Ghernaout, D., 2020. Water Treatment Coagulation: Dares and Trends. OALib 07, 1–18. https://doi.org/10.4236/oalib.1106636

Ghori, M.U., Mohammad, M.A., Rudrangi, S.R.S., Fleming, L.T., Merchant, H.A., Smith, A.M., Conway, B.R., 2017. Impact of purification on physicochemical, surface and functional properties of okra biopolymer. Food Hydrocoll. 71, 311–320. https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2017.02.010

Giaccherini, F., Munz, G., Dockhorn, T., Lubello, C., Rosso, D., 2017. Carbon and energy footprint analysis of tannery wastewater treatment: A Global overview. Water Resour. Ind. 17, 43–52. https://doi.org/10.1016/j.wri.2017.03.001

Gil, A., Santamaría, L., Korili, S.A., Vicente, M.A., Barbosa, L. V, Souza, S.D. De, Marçal, L., Faria, E.H. De, Ciuffi, K.J., 2021. Journal of Environmental Chemical Engineering A review of organic-inorganic hybrid clay based adsorbents for contaminants removal : Synthesis , perspectives and applications. J. Environ. Chem. Eng. 9, 105808. https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105808

Girish, C.R., Murty, V.R., 2015. Adsorption of Phenol from Aqueous Solution Using Lantana camara, Forest Waste: Packed Bed Studies and Prediction of Breakthrough Curves. Environ. Process. 2, 773–796. https://doi.org/10.1007/s40710-015-0117-z

Goel, J., Kadirvelu, K., Rajagopal, C., Garg, V.K., 2005. Removal of lead(II) by adsorption using treated granular activated carbon: Batch and column studies. J. Hazard. Mater. 125, 211–220. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.05.032

Gomes, C.S., Piccin, J.S., Gutterres, M., 2016. Optimizing adsorption parameters in tannery-dye-containing effluent treatment with leather shaving waste. Process Saf. Environ. Prot. 99, 98–106. https://doi.org/10.1016/j.psep.2015.10.013

Gomes, S.V.F., Jeancarlo, P., Jesus, O.N. De, Oliveira, E.J. De, David, J.P., David, J.M., 2017. Accelerated solvent extraction of phenolic compounds exploiting a Box-Behnken design and quanti fi cation of fi ve fl avonoids by HPLC-DAD in Passi fl ora species. Microchem. J. 132, 28–35. https://doi.org/10.1016/j.microc.2016.12.021

González-lópez, M.E., Pérez-fonseca, A.A., Arellano, M., Gómez, C., Robledo-ortíz, J.R., 2020. Jou rna lP. Environ. Technol. Innov. 100824. https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.100824

Guaya, D., Jiménez, R., Sarango, J., Valderrama, C., Cortina, J.L., 2021. Iron-doped natural clays: Low-cost inorganic adsorbents for phosphate recovering from simulated urban treated wastewater. J. Water Process Eng. 43. https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.102274

Guiza, S., Bagane, M., 2013. Étude cinétique de l'adsorption du rouge de Congo sur une bentonite. Rev. des Sci. l'Eau 26, 39–50. https://doi.org/10.7202/1014918ar

Gupta, N.K., Bae, J., Kim, K.S., 2021. Iron-organic frameworks-derived iron oxide adsorbents for hydrogen sulfide removal at room temperature. J. Environ. Chem. Eng. 9, 106195. https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106195

Guyo, U., Phiri, L.Y., Chigondo, F., 2017. Application of Central Composite Design in the Adsorption of Ca (II) on Metakaolin Zeolite. J. Chem. 2017, 10.

Hafez, A.I., El-Manharawy, M.S., Khedr, M.A., 2002. RO membrane removal of unreacted chromium from spent tanning effluent. A pilot-scale study, part 2. Desalination 144, 237–242. https://doi.org/10.1016/S0011-9164(02)00318-1

Hairuddin, M.N., Mubarak, N.M., Khalid, M., Abdullah, E.C., Walvekar, R., Karri, R.R., 2019. Magnetic palm kernel biochar potential route for phenol removal from wastewater. Environ. Sci. Pollut. Res. 26, 35183–35197. https://doi.org/10.1007/s11356-019-06524-w

Hamad, H.T., M-Ridha, M.J., Jassam, S.H., Maula, B.H., 2020. Novel removal of meropenem by using permeable reactive barrier of cement kiln dust with filter sand for simulated groundwater treatment: Batch and continuous experiments. Int. Rev. Civ. Eng. 11, 198–205. https://doi.org/10.15866/irece.v11i4.18607

Hansen, É., Cardoso, J.K., Gutterres, M., Monteiro de Aquim, P., 2021a. Scale-Up Testing for Reducing Pollution Load of Chemicals in Wastewater of Leather Post-Tanning. Process Saf. Environ. Prot. 155, 466–472. https://doi.org/10.1016/j.psep.2021.09.041

Hansen, É., de Aquim, P.M., Gutterres, M., 2021b. Environmental assessment of water, chemicals and effluents in leather post-tanning process: A review. Environ. Impact Assess. Rev. 89. https://doi.org/10.1016/j.eiar.2021.106597

Hansen, É., Monteiro de Aquim, P., Hansen, A.W., Cardoso, J.K., Ziulkoski, A.L., Gutterres, M., 2020. Impact of post-tanning chemicals on the pollution load of tannery wastewater. J. Environ. Manage. 269. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.110787

Hanumanthu, J.R., Ravindiran, G., Subramanian, R., Saravanan, P., 2021. Optimization of process conditions using RSM and ANFIS for the removal of Remazol Brilliant Orange 3R in a packed bed column. J. Indian Chem. Soc. 98, 100086. https://doi.org/10.1016/j.jics.2021.100086

Hargreaves, A.J., Vale, P., Whelan, J., Alibardi, L., Constantino, C., Dotro, G., Cartmell, E., Campo, P., 2018. Coagulation–flocculation process with metal salts, synthetic polymers and biopolymers for the removal of trace metals (Cu, Pb, Ni, Zn) from municipal wastewater. Clean Technol. Environ. Policy 20, 393–402. https://doi.org/10.1007/s10098-017-1481-3

Hashem, A., Hasan, M., Momen, A., Payel, S., Nur-a-tomal, S., 2020. Water hyacinth biochar for trivalent chromium adsorption from tannery wastewater. Environ. Sustain. Indic. 100022. https://doi.org/10.1016/j.indic.2020.100022

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. Prod. 127, 339–342. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.03.159

Hassan Sereshti, Sadjad Bakhtiari, V.K., 2011. Analytical Methods Simultaneous determination of aluminum , copper , iron and zinc in Oscillatoria, Juncus littoralis tissues and wetland water samples by ultrasound-assisted emulsification-microextraction combined with ICP-OES. Anal. Methods 2936–2942. https://doi.org/10.1039/c1ay05456b

Hassen, A.S., Woldeamanuale, T.B., 2017. Evaluation and Characterization of Tannery Wastewater in each process at batu and modjo tannery, Ethiopia. Int. J. Rural Dev. Environ. Heal. Res. 1, 2456–8678.

Hayden, F., David, P., n.d. Salinity reduction in tannery effluents in India and Australia.

Hendricks, D., 2016. Fundamentals of Water Treatment Unit Processes: Physical, Chemical, and Biological, CRC Press Web. PUBLISHED BY IMPERIAL COLLEGE PRESS AND DISTRIBUTED BY WORLD SCIENTIFIC PUBLISHING CO. https://doi.org/10.1142/p063

Hernández-Abreu, A.B., Álvarez-Torrellas, S., Águeda, V.I., Larriba, M., Delgado, J.A., Calvo, P.A., García, J., 2020. New insights from modelling and estimation of mass transfer parameters in fixed-bed adsorption of Bisphenol A onto carbon materials. J. Contam. Hydrol. 228, 103566. https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2019.103566

Hidayaturrahman, H., Lee, T.G., 2019. A study on characteristics of microplastic in wastewater of South Korea: Identification, quantification, and fate of microplastics during treatment process. Mar. Pollut. Bull. 146, 696–702. https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.06.071

Hong, Y.K., Kim, J.W., Kim, H.S., Lee, S.P., Yang, J.E., Kim, S.C., 2021. Bottom ash modification via sintering process for its use as a potential heavy metal adsorbent: Sorption kinetics and mechanism. Materials (Basel). 14. https://doi.org/10.3390/ma14113060

Hossain, M.S., Omar, F., Asis, A.J., Bachmann, R.T., Islam Sarker, M.Z., Ab Kadir, M.O., 2019. Effective treatment of palm oil mill effluent using FeSO 4 .7H 2 O waste from titanium oxide industry: Coagulation adsorption isotherm and kinetics studies. J. Clean. Prod. 219, 86–98. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.02.069

Hu, H., Miao, K., Luo, X., Guo, S., Yuan, X., Pei, F., Qian, H., Feng, G., 2021. Efficient Fenton-like treatment of high-concentration chlorophenol wastewater catalysed by Cu-Doped SBA-15 mesoporous silica. J. Clean. Prod. 318, 128632. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.128632

Hu, J., Xiao, Z., Zhou, R., Deng, W., Wang, M., Ma, S., 2011. Ecological utilization of leather tannery waste with circular economy model. J. Clean. Prod. 19, 221–228. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2010.09.018

Huang, Yidi, Cheng, P., Tan, F.J., Huang, Yongjie, Li, P., Xia, S., 2021. Effect of coagulation pretreatment on the performance of gravity-driven membrane filtration with Yangtze River water. J. Clean. Prod. 297, 126736. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.126736

Hussain, G., Haydar, S., 2019. Exploring potential of pearl millet (Pennisetum glaucum) and black-eyed pea (Vigna unguiculata subsp. unguiculate) as bio-coagulants for water treatment. Desalin. WATER Treat. 143, 184–191. https://doi.org/10.5004/dwt.2019.23255

Hussain, S., Ghouri, A.S., Ahmad, A., 2019. Pine cone extract as natural coagulant for purification of turbid water.

Heliyon 5, e01420. https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e01420
Hussein, N.H., Shaarawy, H.H., Hawash, S.I., Abdel-kader, A.E., 2018. GREEN SYNTHESIS OF SILVER NANO PARTICLES USING FENUGREEK SEEDS EXTRACT. ARPN J. Eng. Appl. Sci. 13, 417–422.
Iqbal, A., Hussain, G., Haydar, S., Zahara, N., 2019. Use of new local plant-based coagulants for turbid water treatment. Int. J. Environ. Sci. Technol. 16, 6167–6174. https://doi.org/10.1007/s13762-018-1998-y
Irfan, M., Butt, T., Imtiaz, N., Abbas, N., Khan, R.A., Shafique, A., 2017. The removal of COD, TSS and colour of black liquor by coagulation–flocculation process at optimized pH, settling and dosing rate. Arab. J. Chem. 10, S2307–S2318. https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.08.007
Isakovski, M.K., Jovi, B., Apostolovi, T., Maleti, S., Tubi, A., Agbaba, J., 2020. Investigation of chlorinated phenols sorption mechanisms on different layers of the Danube alluvial sediment ´ Jelena Tri c 98, 134–142. https://doi.org/10.1016/j.jes.2020.05.028
Ives, K.J., 1978. The scientific basis of flocculation. https://doi.org/10.1016/0043-1354(79)90079-4
Jagaba, A.H., Kutty, S.R.M., Hayder, G., Latiff, A.A.A., Aziz, N.A.A., Umaru, I., Ghaleb, A.A.S., Abubakar, S., Lawal, I.M., Nasara, M.A., 2020. Sustainable use of natural and chemical coagulants for contaminants removal from palm oil mill effluent: A comparative analysis. Ain Shams Eng. J. 11, 951–960. https://doi.org/10.1016/j.asej.2020.01.018
Jahan, M.A.A., Akhtar, N., Khan, N.M.S., Roy, C.K., Islam, R., 2014. Characterization of tannery wastewater and its treatment by aquatic macrophytes and algae 49, 233–242.
Jain, S.N., Tamboli, S.R., Sutar, D.S., Jadhav, S.R., Marathe, J. V., Shaikh, A.A., Prajapati, A.A., 2020. Batch and continuous studies for adsorption of anionic dye onto waste tea residue: Kinetic, equilibrium, breakthrough and reusability studies. J. Clean. Prod. 252, 119778. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.119778
Jaiswal, A., Banerjee, S., Mani, R., Chattopadhyaya, M.C., 2013. Synthesis, characterization and application of goethite mineral as an adsorbent. J. Environ. Chem. Eng. 1, 281–289. https://doi.org/10.1016/j.jece.2013.05.007
Ji, X.D., Ma, Y.Y., Peng, S.H., Gong, Y.Y., Zhang, F., 2017. Simultaneous removal of aqueous Zn2+, Cu2+, Cd2+, and Pb2+ by zeolites synthesized from low-calcium and high-calcium fly ash. Water Sci. Technol. 76, 2106–2119. https://doi.org/10.2166/wst.2017.361
Jia, C., Wang, Z., Liu, H., Bai, J., Chi, M., Wang, Q., 2015. Pyrolysis behavior of Indonesia oil sand by TG-FTIR and in a fixed bed reactor. J. Anal. Appl. Pyrolysis 114, 250–255. https://doi.org/10.1016/j.jaap.2015.06.003
Jia, L., Ma, J., Gao, D., Lyu, B., Zhang, J., 2016. Application of an amphoteric polymer for leather pickling to obtain a less total dissolved solids residual process. J. Clean. Prod. 139, 788–795. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.08.097
Jiang, C., Guo, W., Chen, H., Zhu, Y., Jin, C., 2018. Effect of filler type and content on mechanical properties and microstructure of sand concrete made with superfine waste sand. Constr. Build. Mater. 192, 442–449. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.10.167
Jiménez, I., Pérez, G., Guerrero, A., Ruiz, B., 2017. Mineral phases synthesized by hydrothermal treatment from biomass ashes. Int. J. Miner. Process. 158, 8–12. https://doi.org/10.1016/j.minpro.2016.11.002
Jones, A.N., Bridgeman, J., 2016. Investigating the characteristic strength of flocs formed from crude and purified Hibiscus extracts in water treatment. Water Res. 103, 21–29. https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.07.019
Juel, M.A.I., Mizan, A., Ahmed, T., 2017. Sustainable use of tannery sludge in brick manufacturing in Bangladesh. Waste Manag. 60, 259–269. https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.12.041
K. Dwarapureddi, B., Saritha, V., 2016. Plant based Coagulants for Point of Use Water Treatment – A Review. Curr. Environ. Eng. 3, 61–76. https://doi.org/10.2174/2212717803011605272016 24
Kafshgari, F., Keshtkar, A.R., Mousavian, M.A., 2013. Study of Mo (VI) removal from aqueous solution: Application of different mathematical models to continuous biosorption data. J. Environ. Heal. Sci. Eng. 10, 1–11.
Kafshgari, L.A., Ghorbani, M., Azizi, A., Agarwal, S., Gupta, V.K., 2017. Modeling and optimization of Direct Red 16 adsorption from aqueous solutions using nanocomposite of MnFe2O4/MWCNTs: RSM-CCRD model. J. Mol. Liq. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.03.047
Kamravaei, S., 2014. Effect of fluidization on adsorption of volatile organic compounds on beaded activated carbon. University of Alberta Libraries. https://doi.org/https://doi.org/10.7939/R3KK94K15
Kanagaraj, G., Elango, L., 2019. Chromium and fluoride contamination in groundwater around leather tanning industries in southern India: Implications from stable isotopic ratio Δ53Cr/Δ52Cr, geochemical and geostatistical modelling, Chemosphere. Elsevier Ltd. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.12.105
Kandasamy, K., Tharmalingam, K., Velusamy, S., 2017. Treatment of tannery effluent using sono catalytic reactor. J. Water Process Eng. 15, 72–77. https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2016.09.001
Karaboduk, K., HasdemİR, E., Aksu, M.L., 2017. Consideration of Heavy Metals Contamination i n Turkish Foodstuffs : Çemen (Fenugreek Paste) and Hot Spicy Tomato Dip and Human Health Risk Assessment 30, 215–221.
Karahan, Ö., Dogruel, S., Dulekgurgen, E., Orhon, D., 2008. COD fractionation of tannery wastewaters-Particle size distribution, biodegradability and modeling. Water Res. 42, 1083–1092. https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.10.001
Karam, A., Bakhoum, E.S., Zaher, K., 2021. Coagulation/flocculation process for textile mill effluent treatment: experimental and numerical perspectives. Int. J. Sustain. Eng. 14, 983–995. https://doi.org/10.1080/19397038.2020.1842547
Karimi, S., Tavakkoli Yaraki, M., Karri, R.R., 2019. A comprehensive review of the adsorption mechanisms and factors influencing the adsorption process from the perspective of bioethanol dehydration. Renew. Sustain.

Energy Rev. 107, 535–553. https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.03.025
Karimifard, S., Alavi Moghaddam, M.R., 2018. Application of response surface methodology in physicochemical removal of dyes from wastewater: A critical review. Sci. Total Environ. 640–641, 772–797. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.05.355
Karri, R.R., Jayakumar, N.S., Sahu, J.N., 2017. Modelling of fluidised-bed reactor by differential evolution optimization for phenol removal using coconut shells based activated carbon. J. Mol. Liq. 231, 249–262. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.02.003
Karri, R.R., Sahu, J.N., 2018. Modeling and optimization by particle swarm embedded neural network for adsorption of zinc (II) by palm kernel shell based activated carbon from aqueous environment. J. Environ. Manage. 206, 178–191. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.10.026
Karunarathne, H.D.S.S., Amarasinghe, B.M.W.P.K., 2013. Fixed bed adsorption column studies for the removal of aqueous phenol from activated carbon prepared from sugarcane bagasse. Energy Procedia 34, 83–90. https://doi.org/10.1016/j.egypro.2013.06.736
Kavitha, P.R., Ganapathy, G.P., 2015. Tannery process and its environmental impacts a case study: Vellore District, Tamil Nadu, India. J. Chem. Pharm. Sci. 8, 759–764.
Kazi, T., Arjun, V., 2013. Treatment of Tannery Wastewater Using Natural Coagulants. Int. J. Innov. Res. Sci. Eng. Technol. 2, 23–46. https://doi.org/10.7135/UPO9781843318903.003
Khadhri, N., El Khames Saad, M., Ben Mosbah, M., Moussaoui, Y., 2019. Batch and continuous column adsorption of indigo carmine onto activated carbon derived from date palm petiole. J. Environ. Chem. Eng. 7. https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.11.020
Khan, D.A., Mushtaq, S., Khan, F.A., Khan, M.Q.A., 2013. Toxic effects of chromium on tannery workers at Sialkot (Pakistan). Toxicol. Ind. Health 29, 209–215. https://doi.org/10.1177/0748233711430974
Khaskheli, M.I., Memon, S.Q., Jatoi, W.B., Chandio, Z.A., Shar, G.K., Malik, A., Khan, S., 2017. Competitive sorption of nickel, copper, lead and cadmium on okra leaves (Abelmoschus esculentus). Glob. Nest J. 19, 278–288. https://doi.org/10.30955/gnj.001944
Khatibikamal, V., Torabian, A., Ahmad panahi, H., Baghdadi, M., 2019. Stabilizing of poly(amidoamine) dendrimer on the surface of sand for the removal of nonylphenol from water: Batch and column studies. J. Hazard. Mater. 367, 357–364. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.12.106
Khellouf, M., Chemini, R., Salem, Z., Khodja, M., 2020. A new activated carbon prepared from cypress cones and its application in the COD reduction and colour removal from industrial textile effluent. Environ. Dev. Sustain. https://doi.org/10.1007/s10668-020-00944-2
Khizer, Z., Nirwan, J.S., Conway, B.R., Ghori, M.U., 2020. Okra (Hibiscus esculentus) gum based hydrophilic matrices for controlled drug delivery applications: Estimation of percolation threshold. Int. J. Biol. Macromol. 155, 835–845. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.03.227
Khobragade, M.U., Pal, A., 2016. Batch and Continuous Fixed-bed Column Adsorption for the Removal of Ni (II) from Aqueous Solutions using Surfactant-Treated Alumina. Recent Patents Eng. 10, 36–50.
Kitchener, J.A., 1972. Principles of action of polymeric flocculants. Br. Polym. J. 4, 217–229. https://doi.org/10.1002/pi.4980040307
Kılıç, E., Puig, R., Zengin, G., Zengin, C.A., Fullana-i-Palmer, P., 2018. Corporate carbon footprint for country Climate Change mitigation: A case study of a tannery in Turkey. Sci. Total Environ. 635, 60–69. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.04.111
Kong, L., Adidharma, H., 2019. A new adsorption model based on generalized van der Waals partition function for the description of all types of adsorption isotherms. Chem. Eng. J. 375, 122112. https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122112
Kongjao, S., Damronglerd, S., Hunsom, M., 2007. Simultaneous removal of chromium and organic pollutants in tannery wastewater by electroprecipitation technique. Korean J. Chem. Eng. 24, 730–735. https://doi.org/10.1007/s11814-007-0034-6
Korkmaz, V., Yildirim, N., Onder, G., 2021. Environmental Technology & Innovation The bioremediation of glyphosate in soil media by some newly isolated bacteria : The COD , TOC removal efficiency and mortality assessment for Daphnia magna. Environ. Technol. Innov. 22, 101535. https://doi.org/10.1016/j.eti.2021.101535
Korpe, S., Bethi, B., Sonawane, S.H., Jayakumar, K. V., 2019. Tannery wastewater treatment by cavitation combined with advanced oxidation process (AOP). Ultrason. Sonochem. 59, 104723. https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2019.104723
Korpe, S., Rao, P.V., 2021. Application of advanced oxidation processes and cavitation techniques for treatment of tannery wastewater - A review. J. Environ. Chem. Eng. 9, 105234. https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105234
Koukal, B., Dominik, J., Vignati, D., Arpagaus, P., Santiago, S., Ouddane, B., Benaabidate, L., 2004. Assessment of water quality and toxicity of polluted Rivers Fez and Sebou in the region of Fez (Morocco). Environ. Pollut. 131, 163–172. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2004.01.014
Kristianto, H., 2017. The Potency of Indonesia Native Plants as Natural Coagulant: a Mini Review. Water Conserv. Sci. Eng. 2, 51–60. https://doi.org/10.1007/s41101-017-0024-4
Kumar, B., Nanjan, S., Subramanian, A., Kalyanaraman, C., Mahadevan, S., 2019. Biodegradation of tannery dye e ffl uent using Fenton ' s reagent and bacterial consortium : A biocalorimetric investigation 242, 106–113. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.04.075
Kumar Gupta, S., Gupta, S., Gayathiri, S., 2018. "Pollution prevention" is the key to drive sustainability: Preliminary findings from a tannery unit in India. Manag. Environ. Qual. An Int. J. 29, 416–426.

https://doi.org/10.1108/MEQ-10-2017-0124
Kumar, N., Maeng, M., Kim, D., Dockko, S., 2020. Removal behavior of microplastics using alum coagulant and its enhancement using polyamine-coated sand. Process Saf. Environ. Prot. 141, 9–17. https://doi.org/10.1016/j.psep.2020.05.020
Kumar, V., Gill, K.D., 2018. Photometry: Colorimeter and Spectrophotometer. Basic Concepts Clin. Biochem. A Pract. Guid. 17–20. https://doi.org/10.1007/978-981-10-8186-6_5
Kumari, U., Biswas, S., Meikap, B.C., 2020. Environmental Technology & Innovation Defluoridation characteristics of a novel adsorbent developed from ferroalloy electric arc furnace slag : Batch , column study and treatment of industrial wastewater. Environ. Technol. Innov. 18, 100782. https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.100782
Kurniawan, S.B., Rozaimah, S., Abdullah, S., Imron, M.F., 2020. Challenges and Opportunities of Biocoagulant / Bioflocculant Application for Drinking Water and Wastewater Treatment and Its Potential for Sludge Recovery 1–33.
Kutter, B.L., Manzari, M.T., 2020. Model Tests and Numerical Simulations of Liquefaction and Lateral Spreading, Model Tests and Numerical Simulations of Liquefaction and Lateral Spreading. https://doi.org/10.1007/978-3-030-22818-7
Lakhloufi, M.Y., Lamchouri, F., Zalaghi, A., Taybi, H., Toufik, H., 2018. Efficacité du Traitement par un Procédé d'Infiltration-Percolation des Lixiviats de la Décharge non Contrôlée de la Ville de Taza, Via l'Evaluation de la Phytotoxicité. J. Water Sci. Environ. Technol. 2018, 367–375.
Larios, G., Nicolodelli, G., Ribeiro, M., Canassa, T., Reis, A.R., Oliveira, S.L., Alves, C.Z., Marangoni, B.S., Cena, C., 2020. Soybean seed vigor discrimination by using infrared spectroscopy and machine learning algorithms. Anal. Methods 12, 4303–4309. https://doi.org/10.1039/d0ay01238f
Lassoued Ben Miled, G., Djobbi, B., Ben Hassen, R., 2018. Influence of Operating Factors on Turbidity Removal of Water Surface by Natural Coagulant Indigenous to Tunisia Using Experimental Design. J. Water Chem. Technol. 40, 285–290. https://doi.org/10.3103/s1063455x18050065
Lee, C.S., Chong, M.F., Robinson, J., Binner, E., 2015. Preliminary Study on Extraction of Bio-flocculants from Okra and Chinese Yam. asean J. Chem. Eng. 15, 41–51.
Lee, Khai Ern;, Morad, N., Teng, T.T., Poh, B.T., 2012. Development, characterization and the application of hybrid materials in coagulation/flocculation of wastewater: A review. Chem. Eng. J. 203, 370–386. https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.06.109
Lee, Khai Ern, Morad, N., Teng, T.T., Poh, B.T., 2012. Development, characterization and the application of hybrid materials in coagulation/flocculation of wastewater: A review. Chem. Eng. J. 203, 370–386. https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.06.109
Lessard, J.M., Omran, A., Tagnit-Hamou, A., Gagne, R., 2017. Feasibility of using biomass fly and bottom ashes in dry-cast concrete production. Constr. Build. Mater. 132, 565–577. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.12.009
Li, H., Cai, T., Yuan, B., Li, R., Yang, H., Li, A., 2015. Flocculation of both kaolin and hematite suspensions using the starch-based flocculants and their floc properties. Ind. Eng. Chem. Res. 54, 59–67. https://doi.org/10.1021/ie503606y
Li, P., Zhou, L., Mou, Y., Mao, Z., 2015. Extraction optimization of polysaccharide from Zanthoxylum bungeanum using RSM and its antioxidant activity. Int. J. Biol. Macromol. 72, 19–27. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2014.07.057
Li, X., Yan, N., Zheng, X., Zhao, M., Sun, J., Ji, Y., 2021. Application of a novel process using biosurfactant rhamnolipid to reduce bioclogging in quartz sand during artificial recharge. J. Hydrol. 595, 126033. https://doi.org/10.1016/J.JHYDROL.2021.126033
Liang, J., Zhang, S., Huang, J., Huang, S., Zheng, L., Sun, S., Zhong, Z., Zhang, X., Yu, X., 2019. Comprehensive insights into the inorganic coagulants on sludge dewatering: comparing aluminium and iron salts. J. Chem. Technol. Biotechnol. 94, 1534–1550. https://doi.org/10.1002/jctb.5913
Likon, M., Černec, F., Švegl, F., Saarela, J., Zimmie, T.F., 2011. Papermill industrial waste as a sustainable source for high efficiency absorbent production. Waste Manag. 31, 1350–1356. https://doi.org/10.1016/j.wasman.2011.01.012
Lim, A.P., Aris, A.Z., 2014. Continuous fixed-bed column study and adsorption modeling: Removal of cadmium (II) and lead (II) ions in aqueous solution by dead calcareous skeletons. Biochem. Eng. J. 87, 50–61. https://doi.org/10.1016/j.bej.2014.03.019
Lim, K.S., Sethu, V., Selvarajoo, A., 2021. Natural plant materials as coagulant and flocculants for the treatment of palm oil mill effluent. Mater. Today Proc. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.02.483
Lingamdinne, L.P., Vemula, K.R., Chang, Y.Y., Yang, J.K., Karri, R.R., Koduru, J.R., 2020. Process optimization and modeling of lead removal using iron oxide nanocomposites generated from bio-waste mass. Chemosphere 243, 125257. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125257
Lippi, M., Gaudie Ley, M.B.R., Mendez, G.P., Felix Cardoso Junior, R.A., 2018. State of Art of Landfill Leachate Treatment: Literature Review and Critical Evaluation. Ciência e Nat. 40, 78. https://doi.org/10.5902/2179460x35239
Liu, D., Zhang, G., Chen, Y., 2021. Investigations on the selective depression of fenugreek gum towards galena and its role in chalcopyrite-galena flotation separation. Miner. Eng. 166, 106886. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2021.106886
Liu, J., Zhu, X., Zhang, H., Wu, F., Wei, B., Chang, Q., 2018. Superhydrophobic coating on quartz sand filter media

for oily wastewater filtration. Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp. 553, 509–514. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.06.007

Liu, R., Shen, J., He, X., Chi, L., Wang, X., 2021. Efficient macroporous adsorbent for phosphate removal based on hydrate aluminum-functionalized melamine sponge. Chem. Eng. J. 421, 127848. https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127848

Livengood, J., 2009. Why was M. S. Tswett's chromatographic adsorption analysis rejected? Stud. Hist. Philos. Sci. Part A 40, 57–69. https://doi.org/10.1016/j.shpsa.2008.12.003

Lokhandwala, S., Gautam, P., 2020. Indirect impact of COVID-19 on Environment: A brief study in Indian Context. Environ. Res. 188, 109807. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.109807

Long, Y., Xu, J., Shen, D., Du, Y., Feng, H., 2017. Effective removal of contaminants in landfill leachate membrane concentrates by coagulation. Chemosphere 167, 512–519. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.10.016

López-Cervantes, J., Sánchez-Machado, D.I., Sánchez-Duarte, R.G., Correa-Murrieta, M.A., 2018. Study of a fixed-bed column in the adsorption of an azo dye from an aqueous medium using a chitosan–glutaraldehyde biosorbent. Adsorpt. Sci. Technol. 36, 215–232. https://doi.org/10.1177/0263617416688021

Luján-Facundo, M.J., Fernández-Navarro, J., Alonso-Molina, J.L., Amorós-Muñoz, I., Moreno, Y., Mendoza-Roca, J.A., Pastor-Alcañiz, L., 2018. The role of salinity on the changes of the biomass characteristics and on the performance of an OMBR treating tannery wastewater. Water Res. 142, 129–137. https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.05.046

Lv, N., Bao, Z., Chen, L., Chen, K., Zhang, Y., Yuan, H., 2020. Accurate determination of Cu isotope compositions in Cu-bearing minerals using microdrilling and MC-ICP-MS. Int. J. Mass Spectrom. 457, 116414. https://doi.org/10.1016/j.ijms.2020.116414

Lv, S., Sun, T., Zhou, Q., Liu, J., Ding, H., 2014. Synthesis of starch-g-p(DMDAAC) using HRP initiation and the correlation of its structure and sludge dewaterability. Carbohydr. Polym. 103, 285–293. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.12.036

Ma, J., Fu, K., Fu, X., Guan, Q., Ding, L., Shi, J., Zhu, G., Zhang, X., Zhang, S., Jiang, L., 2017. Flocculation properties and kinetic investigation of polyacrylamide with different cationic monomer content for high turbid water purification. Sep. Purif. Technol. 182, 134–143. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.03.048

Maazouzi, A., Ketteb, A., Badric, A., 2007. Etude de procédés de filtration sur sable de la région de Béchar en pré traitement de l'eau potable. Desalination 206, 358–368. https://doi.org/10.1016/j.desal.2006.01.040

Magdziarz, A., Dalai, A.K., Kozin, J.A., 2016. Chemical composition , character and reactivity of renewable fuel ashes. Fuel 176, 135–145. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.02.069

Maharaja, P., Mahesh, M., Chitra, C., Kalaivani, D., Srividya, R., Swarnalatha, S., Sekaran, G., 2017. Sequential oxic-anoxic bio reactor for the treatment of tannery saline wastewater using halophilic and filamentous bacteria. J. Water Process Eng. 18, 47–57. https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2017.03.011

Malik, Q.H., 2018. Performance of alum and assorted coagulants in turbidity removal of muddy water. Appl. Water Sci. 8, 1–4. https://doi.org/10.1007/s13201-018-0662-5

Mani, M., Bouali, M.F., Kriker, A., Hima, A., 2021. Experimental characterization of a new sustainable sand concrete in an aggressive environment. Frat. ed Integrita Strutt. 15, 50–64. https://doi.org/10.3221/IGF-ESIS.55.04

Manikandan, P., Rajkumar, K., Indhiradevi1, P., Dhivya, S., Aravindraj, R., 2021. Surface Water Pollution Study for Chinnandipalayam Lake , Tirupur and Remedial Measure by Wastewater Treatment. IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng. Pap. https://doi.org/10.1088/1757-899X/1145/1/012014

Marey, A.M., 2019. Effectiveness of chitosan as natural coagulant in treating turbid waters. Rev. Bionatura 4, 856–860. https://doi.org/10.21931/RB/2019.04.02.7

Martin, A.J.P., Synge, R.L.M., 1977. A new form of chromatogram employing two liquid phases. Trends Biochem. Sci. 2, N245. https://doi.org/10.1016/0968-0004(77)90204-3

Mazari, L., Abdessemed, D., Szymczyk, A., 2018. Evaluating Reuse of Alum Sludge as Coagulant for Tertiary Wastewater Treatment. J. Environ. Eng. 144, 04018119. https://doi.org/10.1061/(asce)ee.1943-7870.0001462

MECHERI, G., 2020. Préparation et caractérisation des matériaux poreux à partir d ' un sable siliceux de la région d ' El - Oued « Algérie ». UNIVERSITE LARBI BEN M'HIDI OUM EL BOUAGHI FACULTE.

Mecheri, G., Hafsi, S., Gherraf, N., 2015. All Rights Reserved WJES © 2014 Available Online at : www.environmentaljournals.org Preparation and Characterization of a Porous Material from Algerian Desert Sand 7, 69–74.

Mechri, M.L., Chihi, S., Mahdadi, N., Beddiaf, S., 2017. Diagnosis of the heating effect on the electrical resistivity of Ouargla (Algeria) dunes sand using XRD patterns and FTIR spectra. J. African Earth Sci. 125, 18–26. https://doi.org/10.1016/j.jafrearsci.2016.10.007

Megersa, M., Beyene, A., Ambelu, A., Triest, L., 2019. Comparison of purified and crude extracted coagulants from plant species for turbidity removal. Int. J. Environ. Sci. Technol. 16, 2333–2342. https://doi.org/10.1007/s13762-018-1844-2

Mehta, A., Pandey, J.P., Sen, G., 2021. Synthesis of Diallyl dimethyl ammonium chloride grafted polyvinyl pyrrolidone (PVP-g-DADMAC) and its applications. Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol. 263, 114750. https://doi.org/10.1016/j.mseb.2020.114750

Mekonnen, T.H., Ah-Leung, T., Hojabr, S., Berry, R., 2019. Investigation of the co-coagulation of natural rubber latex and cellulose nanocrystals aqueous dispersion. Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp. 583, 123949. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.123949

Mella, B., Barcellos, B.S. de C., da Silva Costa, D.E., Gutterres, M., 2018. Treatment of Leather Dyeing Wastewater

with Associated Process of Coagulation-Flocculation/Adsorption/Ozonation. Ozone Sci. Eng. 40, 133–140. https://doi.org/10.1080/01919512.2017.1346464

Mendoza Bobadilla, J.L., Guerrero Escobedo, A.E., Vasquez Blas, C., Alfaro Flores, A., Flores Quiñones, G., 2021. Growth evaluation of the microalgae Chlorella sp. with tannery effluent from the soaking stage [Evaluación del crecimiento de la microalga Chlorella sp. con efluente de curtiembre de la etapa de remojo]. J. Energy Environ. Sci. 5, 29–36. https://doi.org/10.32829/eesj.v5i1.129

Meriç, S., De Nicola, E., Iaccarino, M., Gallo, M., Di Gennaro, A., Morrone, G., Warnau, M., Belgiorno, V., Pagano, G., 2005. Toxicity of leather tanning wastewater effluents in sea urchin early development and in marine microalgae. Chemosphere 61, 208–217. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.02.037

Miinyi, K., Sethu, V., Selvarajoo, A., Arumugasamy, S.K., 2021. Performance of fenugreek and okra for the physico-chemical treatment of Palm Oil Mill Effluent – Modeling using Response. Prog. Energy Environ. 15, 8–30.

Miralles, N., Valderrama, C., Casas, I., Martínez, M., Florido, A., 2010. Cadmium and lead removal from aqueous solution by grape stalk wastes: Modeling of a fixed-bed column. J. Chem. Eng. Data 55, 3548–3554. https://doi.org/10.1021/je100200w

Miyah, Y., Lahrichi, A., Idrissi, M., Khalil, A., Zerrouq, F., 2018. Adsorption of methylene blue dye from aqueous solutions onto walnut shells powder: Equilibrium and kinetic studies. Surfaces and Interfaces 11, 74–81. https://doi.org/10.1016/j.surfin.2018.03.006

Miyah, Y., Lahrichi, A., Kachkoul, R., El Mouhri, G., Idrissi, M., Iaich, S., Zerrouq, F., 2020. Multi-parametric filtration effect of the dyes mixture removal with the low cost materials. Arab J. Basic Appl. Sci. 27, 248–258. https://doi.org/10.1080/25765299.2020.1776008

Mohamad, N.A., Hamzah, S., Che Harun, M.H., Ali, A., Rasit, N., Awang, M., Rahman, W.R.W.A., Azmi, A.A.A.R., Abu Habib, A.A., Amri Zahid, M.S., Fahmi Mustofa, A.A., Latfi, S.A., Aripin, S.M., Saad, R., 2021. Integration of copperas and calcium hydroxide as a chemical coagulant and coagulant aid for efficient treatment of palm oil mill effluent. Chemosphere 281, 130873. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130873

Mohammad Lanan, F.A.B., Selvarajoo, A., Sethu, V., Arumugasamy, S.K., 2020. Utilisation of natural plant-based fenugreek (Trigonella foenum-graecum) coagulant and okra (Abelmoschus escluentus) flocculant for palm oil mill effluent (POME) treatment. J. Environ. Chem. Eng. 9, 104667. https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104667

Mohammed, K., Dabai, A.I., 2020. Chromium Removal From Tannery Wastewater: a Review. PLATFORM-A J. Sci. Technol. 3, 63–71.

Mohammed, S.S., 2015. Effect of pH on the Turbidity Removal of Wastewater. OALib 02, 1–9. https://doi.org/10.4236/oalib.1102283

Mokgehle, T.M., Gitari, W.M., Tavengwa, N.T., 2019. Synthesis of di-carboxylic acid functionalized zeolites from coal fly ash for Cd (II) removal from acid mine drainage using column studies approach. J. Environ. Chem. Eng. 7, 103473. https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103473

Mombo, S., Dumat, C., Shahid, M., Schreck, E., 2017. A socio-scientific analysis of the environmental and health benefits as well as potential risks of cassava production and consumption. Environ. Sci. Pollut. Res. 24, 5207–5221. https://doi.org/10.1007/s11356-016-8190-z

Mombo, S., Foucault, Y., Deola, F., Gaillard, I., Goix, S., Shahid, M., Schreck, E., Pierart, A., Dumat, C., 2016. Management of human health risk in the context of kitchen gardens polluted by lead and cadmium near a lead recycling company. J. Soils Sediments 16, 1214–1224. https://doi.org/10.1007/s11368-015-1069-7

Moradi, O., Sharma, G., 2021. Emerging novel polymeric adsorbents for removing dyes from wastewater: A comprehensive review and comparison with other adsorbents. Environ. Res. 201, 111534. https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.111534

Morera, J.M., Bartolí, E., Gavilanes, R.M., 2016. Hide unhairing: Achieving lower pollution loads, decreased wastewater toxicity and solid waste reduction. J. Clean. Prod. 112, 3040–3047. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.11.028

Moufid, M., Hofmann, M., El Bari, N., Tiebe, C., Bartholmai, M., Bouchikhi, B., 2021. Wastewater monitoring by means of e-nose, VE-tongue, TD-GC-MS, and SPME-GC-MS. Talanta 221. https://doi.org/10.1016/j.talanta.2020.121450

Mukhlish, M.Z.B., Khan, M.M.R., Islam, A.R., Akanda, A.N.M.S., 2016. Removal of reactive dye from aqueous solution using coagulation-flocculation coupled with adsorption on papaya leaf. J. Mech. Eng. Sci. 10, 1884–1894. https://doi.org/10.15282/jmes.10.1.2016.12.0180

Munz, G., Gori, R., Cammilli, L., Lubello, C., 2008. Characterization of tannery wastewater and biomass in a membrane bioreactor using respirometric analysis. Bioresour. Technol. 99, 8612–8618. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.04.004

Murtaza, M., Tariq, Z., Zhou, X., Al-Shehri, D., Mahmoud, M., Kamal, M.S., 2021. Okra as an environment-friendly fluid loss control additive for drilling fluids: Experimental & modeling studies. J. Pet. Sci. Eng. 204, 108743. https://doi.org/10.1016/j.petrol.2021.108743

Muruganandam, L., Kumar, M.P.S., Jena, A., Gulla, S., Godhwani, B., 2017. Treatment of waste water by coagulation and flocculation using biomaterials. IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng. 263. https://doi.org/10.1088/1757-899X/263/3/032006

Mustapha, S., Tijani, J.O., Ndamitso, M.M., Abdulkareem, S.A., Shuaib, D.T., Mohammed, A.K., Sumaila, A., 2020. The role of kaolin and kaolin/ZnO nanoadsorbents in adsorption studies for tannery wastewater treatment. Sci. Rep. 10, 1–22. https://doi.org/10.1038/s41598-020-69808-z

Mwinyihija, M., 2011. Essentials of ecotoxicology in the tanning industry. J. Environ. Chem. Ecotoxicol. 3, 323–331.

https://doi.org/10.5897/JECE11.066
Mwinyihija, M., 2010. Ecotoxicological diagnosis in the tanning industry. Ecotoxicological Diagnosis Tann. Ind. 1–140. https://doi.org/10.1007/978-1-4419-6266-9
Mwinyihija, M., Mwinyihija, M., 2010. Main Pollutants and Environmental Impacts of the Tanning Industry, Ecotoxicological Diagnosis in the Tanning Industry. https://doi.org/10.1007/978-1-4419-6266-9_2
Naceradska, J., Novotna, K., Cermakova, L., Cajthaml, T., Pivokonsky, M., 2019. Investigating the coagulation of non-proteinaceous algal organic matter: Optimizing coagulation performance and identification of removal mechanisms. J. Environ. Sci. (China) 79, 25–34. https://doi.org/10.1016/j.jes.2018.09.024
Naghizadeh, A., Nasseri, S., Mahvi, A.H., Nabizadeh, R., Kalantary, R.R., 2013. ENVIRONMENTAL HEALTH Continuous adsorption of natural organic matters in a column packed with carbon nanotubes. J. Environ. Heal. Sci. Eng. 11, 1. https://doi.org/10.1186/2052-336X-11-14
Nair, A.T., Makwana, A.R., Ahammed, M.M., 2014. The use of response surface methodology for modelling and analysis of water and wastewater treatment processes : a review. Water Sci. Technol. 464–478. https://doi.org/10.2166/wst.2013.733
Neffa, M., Taourirte, M., Ouazzani, N., Hanine, H., 2020. Eco-friendly approach for elimination of olive mill wastewaters (OMW) toxicity using cactus prickly pears juice as a coagulant 15, 1050–1067. https://doi.org/10.2166/wpt.2020.076
Ngbolua, K.-N., Pambu, A.L., Mbutuku, L.S., Nzapo, H.K., Bongo, G.N., Muamba, N.B., Falanga, C.M., Gbolo, Z.B., Mpiana, P.T., 2016. Etude Comparée de l'activité Floculante de Moringa oleifera et Vetivera Zizanoides dans la Clarification des Eaux de Mare Au Plateau de Batéké, République Démocratique Du Congo. Int. J. Innov. Sci. Resour. 24, 379–387.
Nguyen, T.C., Loganathan, P., Nguyen, T.V., Kandasamy, J., Naidu, R., Vigneswaran, S., 2018. Adsorptive removal of five heavy metals from water using blast furnace slag and fly ash. Environ. Sci. Pollut. Res. 25, 20430–20438. https://doi.org/10.1007/s11356-017-9610-4
Nharingo, T., Zivurawa, M.T., Guyo, U., 2015. Exploring the use of cactus Opuntia ficus indica in the biocoagulation–flocculation of Pb(II) ions from wastewaters. Int. J. Environ. Sci. Technol. 12, 3791–3802. https://doi.org/10.1007/s13762-015-0815-0
Nidheesh, P. V., Zhou, M., Oturan, M.A., 2018. An overview on the removal of synthetic dyes from water by electrochemical advanced oxidation processes. Chemosphere 197, 210–227. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.12.195
Nieto, D., Pérez-Pariente, J., Toran, E., López-Arbeloa, F., Gómez-Hortigüela, L., 2019. Conformational sieving effect of organic structure-directing agents during the synthesis of zeolitic materials. Microporous Mesoporous Mater. 287, 56–64. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.05.052
Nigam, M., Rajoriya, S., Rani Singh, S., Kumar, P., 2019. Adsorption of Cr (VI) ion from tannery wastewater on tea waste: Kinetics, equilibrium and thermodynamics studies. J. Environ. Chem. Eng. 7, 103188. https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103188
Noli, F., Tsamos, P., 2016. Concentration of heavy metals and trace elements in soils, waters and vegetables and assessment of health risk in the vicinity of a lignite-fired power plant. Sci. Total Environ. 563–564, 377–385. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.04.098
Nunell, G. V, Fernandez, M.E., Bonelli, P.R., Cukierman, A.L., 2016. Development and characterization of microwave-assisted activated carbons from Parkinsonea aculeata wood. Adsorption 22, 347–356. https://doi.org/10.1007/s10450-016-9783-z
office des changes, 2019. COMMERCE EXTÉRIEUR DU MAROC Rapport annuel 2019.
Ogbeide, O., Chukwuka, A., Tongo, I., Ezemonye, L., 2018. Relationship between geosorbent properties and field-based partition coefficients for pesticides in surface water and sediments of selected agrarian catchments: Implications for risk assessment. J. Environ. Manage. 217, 23–37. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.03.065
Ohenoja, K., Pesonen, J., Yliniemi, J., Illikainen, M., 2020. Utilization of fly ashes from fluidized bed combustion: A review. Sustain. 12, 1–26. https://doi.org/10.3390/su12072988
Okoli, C.P., Adewuyi, G.O., Zhang, Q., Zhu, G., Wang, C., Guo, Q., 2015. Aqueous scavenging of polycyclic aromatic hydrocarbons using epichlorohydrin, 1,6-hexamethylene diisocyanate and 4,4-methylene diphenyl diisocyanate modified starch: Pollution remediation approach. Arab. J. Chem. 12, 2760–2773. https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2015.06.004
Okolo, B.I., Nnaji, P.C., Menkiti, M.C., Onukwuli, O.D., 2015. A Kinetic Investigation of the Pulverized Okra Pod Induced Coag-Flocculation in Treatment of Paint Wastewater. Am. J. Anal. Chem. 06, 610–622. https://doi.org/10.4236/ajac.2015.67059
Oladipo, A.A., Adeleye, O.J., Oladipo, A.S., Aleshinloye, A.O., 2017. Bio-derived MgO nanopowders for BOD and COD reduction from tannery wastewater. J. Water Process Eng. 16, 142–148. https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2017.01.003
Olawuyi, I.F., Lee, W.Y., 2021. Structural characterization, functional properties and antioxidant activities of polysaccharide extract obtained from okra leaves (Abelmoschus esculentus). Food Chem. 354, 129437. https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.129437
Omo-Okoro, P.N., Daso, A.P., Okonkwo, J.O., 2018. A review of the application of agricultural wastes as precursor materials for the adsorption of per- and polyfluoroalkyl substances: A focus on current approaches and methodologies. Environ. Technol. Innov. 9, 100–114. https://doi.org/10.1016/j.eti.2017.11.005

Omor, A., Elkarrach, K., Ouafi, R., Rais, Z., ElMadani, F.-Z., Taleb, M., 2021. Treatment of Tannery Effluent of Unit Bovine Hides' Unhairing Liming by the Precipitation, in: Wastewater Treatment [Working Title]. IntechOpen. https://doi.org/10.5772/intechopen.97657

Omor, A., Oubenali, A.A., Oulbacha, M., Majbar, Z., Idrissi, N., Metarfi, Y., Abbou, M. Ben, Rais, Z., 2019. Environmental risk analysis of a dechromating station of chromate waste water 1, 74–82.

Omor, A., Rais, Z., El Rhazi, K., Merzouki, M., El Karrach, K., Elallaoui, N., Taleb, M., 2017. Optimization of the method wastewater treatment of unit bovine hides's unhairing liming. J. Mater. Environ. Sci. 8, 1235–1246.

Onen, V., Beyazyuz, P., Yel, E., 2018. Removal of Turbidity from Travertine Processing Wastewaters by Coagulants, Flocculants and Natural Materials. Mine Water Environ. 37, 482–492. https://doi.org/10.1007/s10230-017-0499-4

Onukak, I.E., Mohammed-Dabo, I.A., Ameh, A.O., Okoduwa, S.I.R., Fasanya, O.O., 2017. Production and characterization of biomass briquettes from tannery solid waste. Recycling 2. https://doi.org/10.3390/recycling2040017

Oraeki, T., Skouteris, G., Ouki, S., 2018. Optimization of coagulation-flocculation process in the treatment of wastewater from the brick-manufacturing industry. Water Pract. Technol. 13, 780–793. https://doi.org/10.2166/wpt.2018.089

OruÇ, F., Sabah, E., 2006. Effect of mixing conditions on flocculation performance of fine coal tailings. IMPC 2006 - Proc. 23rd Int. Miner. Process. Congr. 1192–1198.

Othmani, B., Rasteiro, M.G., Khadhraoui, M., 2020. Toward green technology: a review on some efficient model plant-based coagulants/flocculants for freshwater and wastewater remediation. Clean Technol. Environ. Policy 22, 1025–1040. https://doi.org/10.1007/s10098-020-01858-3

Ouyang, H., Kilcawley, K.N., Miao, S., Fenelon, M., Kelly, A., Sheehan, J.J., 2021. Exploring the potential of polysaccharides or plant proteins as structuring agents to design cheeses with sensory properties focused toward consumers in East and Southeast Asia: a review. Crit. Rev. Food Sci. Nutr. 0, 1–14. https://doi.org/10.1080/10408398.2021.1874869

Owodunni, A.A., Ismail, S., 2021. Revolutionary technique for sustainable plant-based green coagulants in industrial wastewater treatment—A review. J. Water Process Eng. 42, 102096. https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.102096

Palta, S., Saroa, R., Palta, A., 2014. Overview of the coagulation system. Indian J. Anaesth. 58, 515–523. https://doi.org/10.4103/0019-5049.144643

Patel, H., 2020. Batch and continuous fixed bed adsorption of heavy metals removal using activated charcoal from neem (Azadirachta indica) leaf powder. Sci. Rep. 1–12. https://doi.org/10.1038/s41598-020-72583-6

Patel, H., 2019. Fixed-bed column adsorption study: a comprehensive review. Appl. Water Sci. 9, 1–17. https://doi.org/10.1007/s13201-019-0927-7

Patra, S., Bala, N.N., Nandi, G., 2020. Synthesis, characterization and fabrication of sodium carboxymethyl-okra-gum-grafted-polymethacrylamide into sustained release tablet matrix. Int. J. Biol. Macromol. 164, 3885–3900. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.09.025

Pauliuc, D., Ciursă, P., Ropciuc, S., Dranca, F., Oroian, M., 2021. Physicochemical parameters prediction and authentication of different monofloral honeys based on FTIR spectra. J. Food Compos. Anal. 102, 104021. https://doi.org/10.1016/j.jfca.2021.104021

Pavón-Silva, T., Pacheco-Salazar, V., Carlos Sánchez-Meza, J., Roa-Morales, G., Colín-Cruz, A., 2009. Physicochemical and biological combined treatment applied to a food industry wastewater for reuse. J. Environ. Sci. Heal. - Part A Toxic/Hazardous Subst. Environ. Eng. 44, 108–115. https://doi.org/10.1080/10934520802515467

Pepper, I.L., Gerba, C.P., Brusseau, M.L., 2006. Environmental & Pollution Science.

Perrin, J.L., Raïs, N., Chahinian, N., Moulin, P., Ijjaali, M., 2014. Water quality assessment of highly polluted rivers in a semi-arid Mediterranean zone Oued Fez and Sebou River (Morocco). J. Hydrol. 510, 26–34. https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2013.12.002

Peydayesh, M., Suta, T., Usuelli, M., Handschin, S., Canelli, G., Bagnani, M., Mezzenga, R., 2021. Sustainable Removal of Microplastics and Natural Organic Matter from Water by Coagulation-Flocculation with Protein Amyloid Fibrils. Environ. Sci. Technol. 55, 8848–8858. https://doi.org/10.1021/acs.est.1c01918

Piccolroaz, S., Calamita, E., Majone, B., Gallice, A., Siviglia, A., Toffolon, M., 2016. Prediction of river water temperature : a comparison between a new family of hybrid models and statistical approaches. Hydrol. Process. 30, 3901–3917. https://doi.org/https://doi.org/10.1002/hyp.10913

Pinto, M.B., Samanamud, G.R.L., Baston, E.P., França, A.B., Naves, L.L.R., Loures, C.C.A., Naves, F.L., 2019. Multivariate and multiobjective optimization of tannery industry effluent treatment using Musa sp flower extract in the coagulation and flocculation process. J. Clean. Prod. 219, 655–666. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.02.060

Podstawczyk, D., Witek-Krowiak, A., Dawiec, A., Bhatnagar, A., 2015. Biosorption of copper(II) ions by flax meal: Smpirical modeling and process optimization by response surface methodology (RSM) and artificial neural network (ANN) simulation. Ecol. Eng. 83, 364–379. https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2015.07.004

Ponnusamy, S., Subramaniam, R., 2013. Process optimization studies of Congo red dye adsorption onto cashew nut shell using response surface methodology. Int. J. Ind. Chem. 4, 17. https://doi.org/10.1186/2228-5547-4-17

Pounsamy, M., Somasundaram, S., Palanivel, S., Balasubramani, R., Chang, S.W., Nguyen, D.D., Ganesan, S., 2019. A novel protease-immobilized carbon catalyst for the effective fragmentation of proteins in high-TDS wastewater generated in tanneries: Spectral and electrochemical studies. Environ. Res. 172, 408–419.

https://doi.org/10.1016/j.envres.2019.01.062
Prakongkep, N., Suddhiprakarn, A., Kheoruenromne, I., Gilkes, R.J., 2010. SEM image analysis for characterization of sand grains in Thai paddy soils. Geoderma 156, 20–31. https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2010.01.003
Puziy, A.M., Poddubnaya, O.I., 2002. S ynthetic carbons activated with phosphoric acid I . Surface chemistry and ion binding properties. Carbon N. Y. 40, 1493–1505.
Rahman, A., Md.Rahman, F., Akther, J., Nabi, A.H.M.N., Islam, L.N., 2014. Investigation of hematological and biochemical profiles of anestrous zebu cows. Bangladesh J. Vet. Med. 11, 57–60. https://doi.org/10.3329/bjvm.v11i1.13023
Rai, P., Pandey, Ashutosh, Pandey, Anjana, 2019. Optimization of sugar release from banana peel powder waste (BPPW) using box-behnken design (BBD): BPPW to biohydrogen conversion. Int. J. Hydrogen Energy 44, 25505–25513. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.07.168
Rashid, F., Hussain, S., Ahmed, Z., 2017. Extraction purification and characterization of galactomannan from fenugreek for industrial utilization Running title : Galactomannan from fenugreek for industrial utilization. Carbohydr. Polym. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.10.025
Rawat, K., Yadav, A.K., 2020. Characterization of coal and fly ash (generated) at coal based thermal power plant. Mater. Today Proc. 26, 1406–1411. https://doi.org/10.1016/J.MATPR.2020.02.292
Rawat, K., Yadav, A.K., 2019. Characterization of coal and fly ash (generated) at coal based thermal power plant. Mater. Today Proc. 26, 1406–1411. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.02.292
Reemtsma, T., Jekel, M., 1997. Dissolved organics in tannery wastewaters and their alteration by a combined anaerobic and aerobic treatment. Water Res. 31, 1035–1046. https://doi.org/10.1016/S0043-1354(96)00382-X
Rehman, R., Khan, A., Rashid, H., Nasir, A., 2017. Perfomance Evaluation of Fly Ash and Red Brick Dust for Recovery of Chromium From Tannery Wastewater By Adsorption Method. Earth Sci. Pakistan 1, 19–22. https://doi.org/10.26480/esp.01.2017.19.22
Renault, F., Sancey, B., Badot, P.M., Crini, G., 2009. Chitosan for coagulation/flocculation processes - An eco-friendly approach. Eur. Polym. J. 45, 1337–1348. https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2008.12.027
Reske, G.D., Rosa, B.C., Visioli, L.J., Dotto, G.L., Castilhos, F. De, 2020. Intensification of Ni(II) Adsorption in a Fixed Bed Column through Subcritical Conditions. Chem. Eng. Process. Process Intensif. 107863. https://doi.org/10.1016/j.cep.2020.107863
Retamoso, C., Escalona, N., González, M., Barrientos, L., Allende-González, P., Stancovich, S., Serpell, R., Fierro, J.L.G., Lopez, M., 2019. Effect of particle size on the photocatalytic activity of modified rutile sand (TiO 2)for the discoloration of methylene blue in water. J. Photochem. Photobiol. A Chem. 378, 136–141. https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2019.04.021
Rianna, M., Sembiring, T., Situmorang, M., Setiadi, E.A., Tetuko, A.P., Simbolon, S., Sebayang, P., 2018. Jurnal Natural PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF NATURAL IRON SAND FROM KATA BEACH , MILLING (HEM) 18, 97–100. https://doi.org/10.24815/jn.v18i2.11163
Rigueto, C.V.T., Rosseto, M., Krein, D.D.C., Ostwald, B.E.P., Massuda, L.A., Zanella, B.B., Dettmer, A., 2020. Alternative uses for tannery wastes: a review of environmental, sustainability, and science. J. Leather Sci. Eng. 2. https://doi.org/10.1186/s42825-020-00034-z
Robens, E., 1999. Adsorption by powders and porous solids. F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing, Academic Press, San Diego 1999., Vakuum in Forschung und Praxis. https://doi.org/10.1002/vipr.19990110317
Rodier, J., 2009. Jean Rodier - L'analyse de l'eau, 9th ed, International Journal of Biological and Chemical Sciences.
Rui, L.M., Daud, Z., Latif, A.A.A., 2012. Treatment of Leachate by Coagulation-Flocculation using different Coagulants and Polymer: A Review. Int. J. Adv. Sci. Eng. Inf. Technol. 2, 114. https://doi.org/10.18517/ijaseit.2.2.166
Russo, V., Trifuoggi, M., Di Serio, M., Tesser, R., 2017. Fluid-Solid Adsorption in Batch and Continuous Processing: A Review and Insights into Modeling. Chem. Eng. Technol. 40, 799–820. https://doi.org/10.1002/ceat.201600582
Sabrina, T., 2018. Eaux résiduaires de tanneries (épilages/pelannage) : étude approfondie et application des technologies propres (recyclages et valorisation). Université Hadj Lakhdar - BATNA 1.
Safari, M., Yamini, Y., Masoomi, M.Y., Morsali, A., Mani-Varnosfaderani, A., 2017. Magnetic metal-organic frameworks for the extraction of trace amounts of heavy metal ions prior to their determination by ICP-AES. Microchim. Acta 184, 1555–1564. https://doi.org/10.1007/s00604-017-2133-3
Sakr, F., Sennaoui, A., Elouardi, M., Tamimi, M., Assabbane, A., 2015. Étude de l'adsorption du Bleu de Méthylène sur un biomatériau à base de Cactus. J. Mater. Environ. Sci. 6, 397–406.
Salameh, Y., Albadarin, A.B., Allen, S., Walker, G., Ahmad, M.N.M., 2015. Arsenic(III,V) adsorption onto charred dolomite: Charring optimization and batch studies. Chem. Eng. J. 259, 663–671. https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.08.038
Salehizadeh, H., Yan, N., Farnood, R., 2018. Recent advances in polysaccharide bio-based flocculants. Biotechnol. Adv. 36, 92–119. https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2017.10.002
Santos, A.F.S., Luz, L.A., Napoleão, T.H., Paiva, P.M.G., Coelho, L.C.B.B., 2014. Coagulation, flocculation, agglutination and hemaglutination: Similar properties? Adv. Chem. Res. 20, 51–70.
Saranya, D., Shanthakumar, S., 2020. Effect of culture conditions on biomass yield of acclimatized microalgae in ozone pre-treated tannery effluent: A simultaneous exploration of bioremediation and lipid accumulation potential. J. Environ. Manage. 273, 111129. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.111129
Saranya, D., Shanthakumar, S., 2019. Green microalgae for combined sewage and tannery effluent treatment:

Performance and lipid accumulation potential. J. Environ. Manage. 241, 167–178. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.04.031
Saravanan, A., Kumar, P.S., Yaswanthraj, M., 2018. Modeling and analysis of a packed-bed column for the effective removal of zinc from aqueous solution using dual surface-modified biomass. Part. Sci. Technol. 36, 934–944. https://doi.org/10.1080/02726351.2017.1329243
Saritha, V., Srinivas, N., Srikanth Vuppala, N. V., 2017. Analysis and optimization of coagulation and flocculation process. Appl. Water Sci. 7, 451–460. https://doi.org/10.1007/s13201-014-0262-y
Saritha, V., Srinivas, N., Srikanth Vuppala, N. V, 2015. Analysis and optimization of coagulation and flocculation process. Appl. Water Sci. 7, 451–460. https://doi.org/10.1007/s13201-014-0262-y
Sathish, M., Madhan, B., Raghava Rao, J., 2019. Leather solid waste: An eco-benign raw material for leather chemical preparation – A circular economy example. Waste Manag. 87, 357–367. https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.02.026
Sathvika, T., Manasi, Rajesh, V., Rajesh, N., 2016. Adsorption of chromium supported with various column modelling studies through the synergistic influence of Aspergillus and cellulose. J. Environ. Chem. Eng. 4, 3193–3204. https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.06.027
Sawalha, H., Alsharabaty, R., Sarsour, S., Al-jabari, M., 2019. Wastewater from leather tanning and processing in Palestine : Characterization and management aspects. J. Environ. Manage. 251, 109596. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.109596
Saxena, G., Chandra, R., Bharagava, R.N., 2016. Environmental Pollution, Toxicity Profile and Treatment Approaches for Tannery Wastewater and Its Chemical Pollutants, in: Reviews of Environmental Contamination and Toxicology. pp. 31–69. https://doi.org/10.1007/398_2015_5009
Saxena, S., Saharan, V.K., George, S., 2018. Enhanced synergistic degradation efficiency using hybrid hydrodynamic cavitation for treatment of tannery waste effluent. J. Clean. Prod. 198, 1406–1421. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.07.135
Scholz, M., 2016. Wetlands for Water Pollution Control Second Edition, Second Edi. ed. Elsevier Ltd, Salford.
Ściubidło, A., Majchrzak-Kucęba, I., 2019. Exhaust gas purification process using fly ash-based sorbents. Fuel 258, 116126. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116126
Sellami, M., Zarai, Z., Khadhraoui, M., Jdidi, N., Leduc, R., Rebah, F. Ben, 2014. Cactus juice as bioflocculant in the coagulation-flocculation process for industrial wastewater treatment: A comparative study with polyacrylamide. Water Sci. Technol. 70, 1175–1181. https://doi.org/10.2166/wst.2014.328
Selvaraj, S., Jeevan, V., Rao Jonnalagadda, R., Nishad Fathima, N., 2019. Conversion of tannery solid waste to sound absorbing nanofibrous materials: A road to sustainability. J. Clean. Prod. 213, 375–383. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.12.144
Setiadji, S., Kusman, C., Mulyasyaroh, M., Amin, Y., Amalia, V., Hadisantoso, E., Rohmatulloh, Y., Adiyanti, T., 2020. Processing of Total Chromium and Organic Compound in Tannery Wastewater Using Eggshell and Zeolite Sand. https://doi.org/10.4108/eai.11-7-2019.2298034
Shaheen, N., Irfan, N.M., Khan, I.N., Islam, S., Islam, M.S., Ahmed, M.K., 2016. Presence of heavy metals in fruits and vegetables: Health risk implications in Bangladesh. Chemosphere 152, 431–438. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.02.060
Shahid, M., Shamshad, S., Rafiq, M., Khalid, S., Bibi, I., Niazi, N.K., Dumat, C., Rashid, M.I., 2017. Chromium speciation, bioavailability, uptake, toxicity and detoxification in soil-plant system: A review. Chemosphere 178, 513–533. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.03.074
Shak, K.P.Y., Wu, T.Y., 2014. Coagulation-flocculation treatment of high-strength agro-industrial wastewater using natural Cassia obtusifolia seed gum: Treatment efficiencies and flocs characterization. Chem. Eng. J. 256, 293–305. https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.06.093
Shakir, L., Ejaz, S., Ashraf, M., Ahmad, N., Javeed, A., 2012. Characterization of tannery effluent wastewater by proton-induced X-ray emission (PIXE) analysis to investigate their role in water pollution. Environ. Sci. Pollut. Res. 19, 492–501. https://doi.org/10.1007/s11356-011-0586-1
Shakoor, M.B., Niazi, N.K., Bibi, I., Rahman, M.M., Naidu, R., Dong, Z., Shahid, M., Arshad, M., 2015. Unraveling health risk and speciation of arsenic from groundwater in rural areas of Punjab, Pakistan. Int. J. Environ. Res. Public Health 12, 12371–12390. https://doi.org/10.3390/ijerph121012371
Shammas, N.K., 2005. Coagulation and Flocculation Physicochemical Treatment Processes. Physicochem. Treat. Process. 3, 103–139.
Sharififard, H., shahraki, Z.H., Rezvanpanah, E., Rad, S.H., 2018. A novel natural chitosan/activated carbon/iron bio-nanocomposite: Sonochemical synthesis, characterization, and application for cadmium removal in batch and continuous adsorption process. Bioresour. Technol. 270, 562–569. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.09.094
Sharma, A., Syed, Z., Brighu, U., Gupta, A.B., Ram, C., 2019. Adsorption of textile wastewater on alkali-activated sand. J. Clean. Prod. 220, 23–32. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.01.236
Sharma, N., Khajuria, Y., Sharma, J., Tripathi, D.K., Chauhan, D.K., Singh, Virendra K., Kumar, V., Singh, Vivek K., 2018. Microscopic, elemental and molecular spectroscopic investigations of root-knot nematode infested okra plant roots. Vacuum 158, 126–135. https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2018.09.039
Sharma, S., Sharma, Sushant, Vig, A.P., 2018. Antigenotoxic potential of plant leaf extracts of Parkinsonia aculeata L. using Allium cepa assay. Plant Physiol. Biochem. 130, 314–323. https://doi.org/10.1016/j.plaphy.2018.07.017
Shayesteh, H., Raji, F., Kelishami, A.R., 2021. Influence of the alkyl chain length of surfactant on adsorption process:

A case study. Surfaces and Interfaces 22, 100806. https://doi.org/10.1016/j.surfin.2020.100806
Shen, Y., Fu, Q., Zhang, D., Na, P., 2018. A systematic simulation and optimization of an industrial-scale p-xylene simulated moving bed process. Sep. Purif. Technol. 191, 48–60. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.08.064
Sheng, L., Zhang, Y., Tang, F., Liu, S., 2018. Mesoporous/microporous silica materials: Preparation from natural sands and highly efficient fixed-bed adsorption of methylene blue in wastewater. Microporous Mesoporous Mater. 257, 9–18. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.08.023
Shi, R., Li, J., Jiang, J., Mehmood, K., Liu, Y., Xu, R., Qian, W., 2016. Characteristics of biomass ashes from different materials and their ameliorative effects on acid soils. JES 1–9. https://doi.org/10.1016/j.jes.2016.07.015
Sima, T.V., Letshwenyo, M.W., Lebogang, L., 2018. Efficiency of waste clinker ash and iron oxide tailings for phosphorus removal from tertiary wastewater: Batch studies. Environ. Technol. Innov. 11, 49–63. https://doi.org/10.1016/j.eti.2018.04.008
Sims, R.A., Harmer, S.L., Quinton, J.S., 2019. The role of physisorption and chemisorption in the oscillatory adsorption of organosilanes on aluminium oxide. Polymers (Basel). 11. https://doi.org/10.3390/polym11030410
Singh, S., Chandra Srivastava, V., Goyal, A., Deo Mall, I., 2020. Breakthrough modeling of furfural sorption behavior in a bagasse fly ash packed bed. Environ. Eng. Res. 25, 104–113. https://doi.org/10.4491/eer.2018.407
Sinha, P., Ubaidulla, U., Nayak, A.K., 2015. Okra (Hibiscus esculentus) gum-alginate blend mucoadhesive beads for controlled glibenclamide release. Int. J. Biol. Macromol. 72, 1069–1075. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2014.10.002
Sithole, N.T., Ntuli, F., Okonta, F., 2020. Fixed bed column studies for decontamination of acidic mineral effluent using porous fly ash-basic oxygen furnace slag based geopolymers. Miner. Eng. 154, 106397. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2020.106397
Smith, J. V., 1987. (R.M.) Barrer. Zeolites and clay minerals as sorbents and molecular sieves. London and New York (Academic Press). Mineral. Mag. 43, 829–830. https://doi.org/10.1180/minmag.1980.043.330.29
Song, Z., Williams, C.J., Edyvean, R.G.J., 2001. Coagulation and anaerobic digestion of tannery wastewater. Trans IChemE 79, 23–28. https://doi.org/10.1205/095758201531103
Soni, R., Shukla, D.P., 2019. Synthesis of fly ash based zeolite-reduced graphene oxide composite and its evaluation as an adsorbent for arsenic removal. Chemosphere 219, 504–509. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.11.203
Sreeram, K.J., Ramasami, T., 2003. Sustaining tanning process through conservation, recovery and better utilization of chromium. Resour. Conserv. Recycl. 38, 185–212. https://doi.org/10.1016/S0921-3449(02)00151-9
Sugashini, S., Begum, K.M.M.S., 2013. Column Adsorption Studies for the Removal ofCr(VI) Ions by Ethylamine Modifed Chitosan Carbonized Rice Husk Composite Beads with Modelling and Optimization. J. ofChemistry 2013, 11.
Sui Kim, I.T., Sethu, V., Arumugasamy, S.K., Selvarajoo, A., 2020. Fenugreek seeds and okra for the treatment of palm oil mill effluent (POME) – Characterization studies and modeling with backpropagation feedforward neural network (BFNN). J. Water Process Eng. 37, 101500. https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101500
Sun, H., Jiao, R., Xu, H., An, G., Wang, D., 2019. The influence of particle size and concentration combined with pH on coagulation mechanisms. J. Environ. Sci. 82, 39–46. https://doi.org/10.1016/j.jes.2019.02.021
Sun, Y., Zhou, S., Sun, W., Zhu, S., Zheng, H., 2020. Flocculation activity and evaluation of chitosan-based flocculant CMCTS-g-P(AM-CA) for heavy metal removal. Sep. Purif. Technol. 241, 116737. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.116737
Suresh Kumar, P., Korving, L., Keesman, K.J., van Loosdrecht, M.C.M., Witkamp, G.J., 2019. Effect of pore size distribution and particle size of porous metal oxides on phosphate adsorption capacity and kinetics. Chem. Eng. J. 358, 160–169. https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.09.202
SUZUKl, M., 1990. Adsorption engineering. Tokyo.
Swartz, C., Jackson-Moss, C., Rowswell, R., Mpofu, A., Welz, P., 2017. Water and wastewater management in the tanning and leather finishing industry, second edi. ed. Water Research Commission. https://doi.org/10.13140/RG.2.2.35505.02402
Swartz, CD, Jackson-Moss, C., Rowswell, R., Mpofu, A., Welz, P., 2017. water and wastwater management in the tanning leather finishing industry, seconde ed. ed. Water Research Commission.
Taa, N., Benyahya, M., Chaouch, M., 2016. Using a bio-flocculent in the process of coagulation flocculation for optimizing the chromium removal from the polluted water 7, 1581–1588.
Taghipour, M., Jalali, M., 2016. Influence of organic acids on kinetic release of chromium in soil contaminated with leather factory waste in the presence of some adsorbents. Chemosphere 155, 395–404. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.04.063
Tahar, F. Ben, Ben, R., François, J., 2004. Décoloration des eaux usées de levurerie par adsorption sur charbon. https://doi.org/10.1139/S04-033
Tamersit, S., Bouhidel, K., 2020. Journal of Water Process Engineering Treatment of tannery unhairing wastewater using carbon dioxide and zinc cations for greenhouse gas capture , pollution removal and water recycling. J. Water Process Eng. 34, 101120. https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.101120
Taylor, P., Hill, W.J., Hunter, W.G., 2012. Technometrics A Review of Response Surface Methodology : A Literature Survey A Review of Response Surface Methodology : A Literature Survey * 37–41.
Teh, C.Y., Budiman, P.M., Pui, K., Shak, Y., Wu, T.Y., 2016. Recent advancement of coagulation-flocculation and its application in wastewater treatment Recent advancement of coagulation-flocculation and its application in wastewater treatment Corresponding author : Ta Yeong Wu. https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b04703

Teh, C.Y., Wu, T.Y., Juan, J.C., 2014. Optimization of agro-industrial wastewater treatment using unmodified rice starch as a natural coagulant. Ind. Crops Prod. 56, 17–26. https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.02.018

Ten, Y., Ching, M., Ling, N., 2019. LWT - Food Science and Technology Application of Box-Behnken design in optimization of ultrasound effect on apple pectin as sugar replacer. LWT - Food Sci. Technol. 115, 108449. https://doi.org/10.1016/j.lwt.2019.108449

Teutscherova, N., Houška, J., Navas, M., Masaguer, A., Benito, M., Vazquez, E., 2018. Leaching of ammonium and nitrate from Acrisol and Calcisol amended with holm oak biochar: A column study. Geoderma 323, 136–145. https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2018.03.004

Thior, M., Sane, T., Sy, O., Descroix, L., Ndiaye, L.G., Sambou, Abdou Kadri CISSOKHO, D., SOLLY, B., 2019. La Revue Ivoirienne des Sciences et Technologie 33, 189–213.

Tietz, T., Lenzner, A., Elena, A., Sebastian, K., Christian, Z., Gürtler, R., Jung, C., Kappenstein, O., Tentschert, J., Giulbudagian, M., Merkel, S., Pirow, R., Lindtner, O., Tralau, T., Schäfer, B., Laux, P., Greiner, M., Lampen, A., Luch, A., Wittkowski, R., Hensel, A., 2019. Aggregated aluminium exposure : risk assessment for the general population. Arch. Toxicol. https://doi.org/10.1007/s00204-019-02599-z

Tiwari, M., Rathod, T.D., Ajmal, P.Y., Bhangare, R.C., Sahu, S.K., 2019. Distribution and characterization of microplastics in beach sand from three different Indian coastal environments. Mar. Pollut. Bull. 140, 262–273. https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.01.055

Tomljenovic, L., 2011. Aluminum and Alzheimer's disease: After a century of controversy, is there a plausible link? J. Alzheimer's Dis. 23, 567–598. https://doi.org/10.3233/JAD-2010-101494

Torres, N.H., Souza, B.S., Ferreira, L.F.R., Lima, Á.S., dos Santos, G.N., Cavalcanti, E.B., 2019. Real textile effluents treatment using coagulation/flocculation followed by electrochemical oxidation process and ecotoxicological assessment. Chemosphere 236. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.07.040

Touati, K., Alia, E., Zendah, H., Elfil, H., Hannachi, A., 2018. Sand filters scaling by calcium carbonate precipitation during groundwater reverse osmosis desalination. Desalination 430, 24–32. https://doi.org/10.1016/j.desal.2017.12.037

Uçurum, M., Özdemir, A., Teke, Ç., Serencam, H., İpek, M., 2018. Optimization of Adsorption Parameters for Ultra-Fine Calcite Using a Box-Behnken Experimental Design. open Chem. 16, 992–1000. https://doi.org/https://doi.org/10.1515/chem-2018-0114

Vakili, M., Qiu, W., Cagnetta, G., Huang, J., Yu, G., 2021. Mechanochemically oxidized chitosan-based adsorbents with outstanding Penicillin G adsorption capacity. J. Environ. Chem. Eng. 9, 105454. https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105454

Varlikli, C., Bekiari, V., Kus, M., Boduroglu, N., Oner, I., Lianos, P., Lyberatos, G., Icli, S., 2009. Adsorption of dyes on Sahara desert sand. J. Hazard. Mater. 170, 27–34. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.05.030

Verma, M., Kumar, R.N., 2016. Can coagulation — flocculation be an effective pre-treatment option for landfill leachate and municipal wastewater co-treatment ? ☪. Perspect. Sci. 8, 492–494. https://doi.org/10.1016/j.pisc.2016.05.005

Vidyarthi, A.K., Rana, V., Dublish, G., Biswas, M.K., 2020. SEASONAL VARIATION IN WATER QUALITY OF RIVER GANGA AND POLLUTION DUE TO DRAINS : A CASE STUDY OF KANPUR (INDIA). Pollut. Res. 39, 126–129.

Viñas Sendic, M., 1995. Strategies in agroindustrial wastewater treatment. Water Sci. Technol. 32, 113–120. https://doi.org/10.1016/0273-1223(96)00145-X

Vo, N., Ngan, C., Thi, L., Thuy, D., Minh, D., 2017. Apply Cassia Fistula seed gum as auxiliary bio-coagulant for fish processing wastewater treatment 2.

Vo, T.D.H., Bui, X.T., Dang, B.T., Nguyen, T.T., Nguyen, V.T., Tran, D.P.H., Nguyen, P.T., Boller, M., Lin, K.Y.A., Varjani, S., Show, P.L., 2021. Influence of organic loading rates on treatment performance of membrane bioreactor treating tannery wastewater. Environ. Technol. Innov. 24, 101810. https://doi.org/10.1016/j.eti.2021.101810

VOLLAN, E., 2019. CHEMISTRY RESEARCH AND APPLICATIONS, 2019th ed, FLOCCULATION PROCESSES AND APPLICATIONS. Nova Science Publishers, NEW YORK.

Wang, C., Alpatova, A., McPhedran, K.N., Gamal El-Din, M., 2015. Coagulation/flocculation process with polyaluminum chloride for the remediation of oil sands process-affected water: Performance and mechanism study. J. Environ. Manage. 160, 254–262. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.06.025

Wang, D., He, S., Shan, C., Ye, Y., Ma, H., Zhang, X., Zhang, W., Pan, B., 2016. Chromium speciation in tannery effluent after alkaline precipitation: Isolation and characterization. J. Hazard. Mater. 316, 169–177. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.05.021

Wang, Z., Chen, J., Chai, L., Yang, Z., Huang, S., Zheng, Y., 2011. Environmental impact and site-specific human health risks of chromium in the vicinity of a ferro-alloy manufactory , China. J. Hazard. Mater. 190, 980–985. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.04.039

Wang, Z., Huang, W., Wang, C., Li, X., He, Z., Hursthouse, A., 2021. Variation of Al species during water treatment : correlation with treatment ef fi ciency under varied hydraulic conditions 00, 1–9. https://doi.org/10.2166/aqua.2021.144

Wasewar, K.L., Kumar, P., Chand, S., Padmini, B.N., Teng, T.T., 2010. Adsorption of cadmium ions from aqueous solution using granular activated carbon and activated clay. Clean - Soil, Air, Water 38, 649–656. https://doi.org/10.1002/clen.201000004

Widiana, D.R., Wang, Y.F., You, S.J., Yang, H.H., Wang, L.C., Tsai, J.H., Chen, H.M., 2019. Air pollution profiles

and health risk assessment of ambient volatile organic compounds above a municipal wastewater treatment plant, Taiwan. Aerosol Air Qual. Res. 19, 375–382. https://doi.org/10.4209/aaqr.2018.11.0408

World Economic Forum, 2015. Global Risks 2015: 10th Edition. Geneva. https://doi.org/http://www3.weforum.org/docs/WEF_Global_Risks_2015_Report15.pdf

Wu, A., Ruan, Z., Bürger, R., Yin, S., Wang, J., Wang, Y., 2020. Optimization of fl occulation and settling parameters of tailings slurry by response surface methodology. Miner. Eng. 156, 106488. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2020.106488

Wu, J., Zhao, L., Liu, X., Chen, W., Gu, H., 2017. Recent progress in cleaner preservation of hides and skins. J. Clean. Prod. 148, 158–173. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.01.113

Wu, Q., Li, W.T., Yu, W.H., Li, Y., Li, A.M., 2016. Removal of fluorescent dissolved organic matter in biologically treated textile wastewater by ozonation-biological aerated filter. J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 59, 359–364. https://doi.org/10.1016/j.jtice.2015.08.015

Xia, Q., Yang, L., Hu, K., Li, K., Xiang, J., Liu, G., Wang, Y., 2019. Chromium Cross-Linking Based Immobilization of Silver Nanoparticle Coating on Leather Surface with Broad-Spectrum Antimicrobial Activity and Durability. ACS Appl. Mater. Interfaces 11, 2352–2363. https://doi.org/10.1021/acsami.8b17061

Xiong, T.T., Austruy, A., Pierart, A., Shahid, M., Schreck, E., Mombo, S., Dumat, C., 2016. Kinetic study of phytotoxicity induced by foliar lead uptake for vegetables exposed to fine particles and implications for sustainable urban agriculture. J. Environ. Sci. (China) 46, 16–27. https://doi.org/10.1016/j.jes.2015.08.029

Xu, X., Zhiping, W., 2011. Environmental Cost Analysis and Upgrading Research of Synthetic Leather Industry. Energy Procedia 5, 1341–1347. https://doi.org/10.1016/j.egypro.2011.03.232

Yadav, P., Yadav, A., Srivastava, J.K., Raj, A., 2021. Reduction of pollution load of tannery effluent by cell immobilization approach using Ochrobactrum intermedium. J. Water Process Eng. 41, 102059. https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.102059

Yahya, M. D., Aliyu, A.S., Obayomi, K.S., Olugbenga, A.G., Abdullahi, U.B., 2020. Column adsorption study for the removal of chromium and manganese ions from electroplating wastewater using cashew nutshell adsorbent. Cogent Eng. 7. https://doi.org/10.1080/23311916.2020.1748470

Yahya, Muibat Diekola, Obayomi, K.S., Abdulkadir, M.B., Iyaka, Y.A., Olugbenga, A.G., 2020. Characterization of cobalt ferrite-supported activated carbon for removal of chromium and lead ions from tannery wastewater via adsorption equilibrium. Water Sci. Eng. 13, 202–213. https://doi.org/10.1016/j.wse.2020.09.007

Yan, J., Quan, G., 2020. Sorption behavior of dimethyl phthalate in biochar-soil composites: Implications for the transport of phthalate esters in long-term biochar amended soils. Ecotoxicol. Environ. Saf. 205, 111169. https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.111169

Yan, N., Marschner, P., Cao, W., Zuo, C., Qin, W., 2015. Influence of salinity and water content on soil microorganisms. Int. Soil Water Conserv. Res. 3, 316–323. https://doi.org/10.1016/j.iswcr.2015.11.003

Yang, K., Wang, C., Xue, S., Li, W., Liu, J., Li, L., 2019. The identification, health risks and olfactory effects assessment of VOCs released from the wastewater storage tank in a pesticide plant. Ecotoxicol. Environ. Saf. 184, 109665. https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.109665

Yang, M., Li, J., Man, Y., Peng, Z., Zhang, X., Luo, X., 2020. SARS- CoV-2 pandemic lockdown: Effects on air quality in the industrialized Gujarat state of India. Sci. Total Environ. https://doi.org/10.1016/j.matdes.2019.108334

Yang, Z., Shang, Y., Lu, Y., Chen, Y., Huang, X., Chen, A., Jiang, Y., Gu, W., Qian, X., Yang, H., Cheng, R., 2011. Flocculation properties of biodegradable amphoteric chitosan-based flocculants. Chem. Eng. J. 172, 287–295. https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.05.106

Yin, H., Kong, M., Gu, X., Chen, H., 2017. Removal of arsenic from water by porous charred granulated attapulgite-supported hydrated iron oxide in bath and column modes. J. Clean. Prod. 166, 88–97. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.08.026

Yin, Z., Wang, Y., Wang, K., Zhang, C., 2018a. The adsorption behavior of hydroxypropyl guar gum onto quartz sand. J. Mol. Liq. 258, 10–17. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.02.105

Yin, Z., Wang, Y., Zeng, Y., 2018b. Adsorption behavior of carboxymethyl guar gum onto quartz sand. New J. Chem. 42, 16273–16280. https://doi.org/10.1039/C8NJ02516A

Younas, F., Mustafa, A., Farooqi, Z.U.R., Wang, X., Younas, S., Mohy-Ud-din, W., Hameed, M.A., Abrar, M.M., Maitlo, A.A., Noreen, S., Hussain, M.M., 2021. Current and emerging adsorbent technologies for wastewater treatment: Trends, limitations, and environmental implications. Water (Switzerland) 13, 1–25. https://doi.org/10.3390/w13020215

Yuan, P., Annabi-Bergaya, F., Tao, Q., Fan, M., Liu, Z., Zhu, J., He, H., Chen, T., 2008. A combined study by XRD, FTIR, TG and HRTEM on the structure of delaminated Fe-intercalated/pillared clay. J. Colloid Interface Sci. 324, 142–149. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2008.04.076

Yunnen, C., Ye, W., Chen, L., Lin, G., Jinxia, N., Rushan, R., 2017. Continuous fixed-bed column study and adsorption modeling : Removal of arsenate and arsenite in aqueous solution by organic modified spent grains. Pol. J. Environ. Stud 26, 1847–1854. https://doi.org/10.15244/pjoes/68869

Yunus, A.P., Masago, Y., Hijioka, Y., 2020. COVID-19 and surface water quality: Improved lake water quality during the lockdown. Sci. Total Environ. 731. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139012

Zaharuddin, N.D., Noordin, M.I., Kadivar, A., 2014. The use of hibiscus esculentus (Okra) gum in sustaining the release of propranolol hydrochloride in a solid oral dosage form. Biomed Res. Int. 2014. https://doi.org/10.1155/2014/735891

Zalaghi, A., Lamchouri, F., Toufik, H., Merzouki, M., 2014. Valorization of natural porous materials in the treatment of leachate from the landfill uncontrolled city of Taza. J. Mater. Environ. Sci. 5, 1643–1652.

Zeng, Y., Wang, Y.N., Song, Y., Zhou, J., Shi, B., 2018. A cleaner deliming process using sodium gluconate for reduction in nitrogen pollution in leather manufacture. J. Am. Leather Chem. Assoc. 113, 19–25.

Zerzouri Lakhssassi, M., Alehyen, S., El Alouani, M., Taibi, M., 2019. The effect of aggressive environments on the properties of a low calcium fly ash based geopolymer and the ordinary Portland cement pastes. Mater. Today Proc. 13, 1169–1177. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.04.085

Zhang, C., Chen, Z., Guo, W., Zhu, C., Zou, Y., 2018. Simple fabrication of Chitosan/Graphene nanoplates composite spheres for efficient adsorption of acid dyes from aqueous solution. Int. J. Biol. Macromol. 112, 1048–1054. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.02.074

Zhang, H., Ye, X., Du, X., 2021. Laws and mechanism of the FE (III) clogging of porous media in managed aquifer recharge. Water (Switzerland) 13, 1–19. https://doi.org/10.3390/w13030284

Zhang, J., 2016. Amphiphilic Molecules, Encyclopedia of Membranes. https://doi.org/10.1007/978-3-662-44324-8_1789

Zhang, L., Chen, Z., Guo, J., Xu, Z., 2021. Distribution of heavy metals and release mechanism for respirable fine particles incineration ashes from lignite. Resour. Conserv. Recycl. 166, 105282. https://doi.org/10.1016/J.RESCONREC.2020.105282

Zhang, L., Mao, J., Zhao, Q., He, S., Ma, J., 2015. Effect of AlCl3 concentration on nanoparticle removal by coagulation. J. Environ. Sci. (China) 38, 103–109. https://doi.org/10.1016/j.jes.2015.04.014

Zhang, Q., Zhang, F., Ni, Y., Kokot, S., 2019. Effects of aluminum on amyloid-beta aggregation in the context of Alzheimer's disease. Arab. J. Chem. 12, 2897–2904. https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2015.06.019

Zhang, X., Guo, S., Liu, J., Zhang, Z., Song, K., Tan, C., Li, H., 2019. A study on the removal of copper (II) from aqueous solution using lime sand bricks. Appl. Sci. 9, 1–19. https://doi.org/10.3390/app9040670

Zhang, X., Zhong, T., Chen, D., Cheng, M., 2015. Assessment of arsenic (As) occurrence in arable soil and its related health risk in China. Environ. Geochem. Health. https://doi.org/10.1007/s10653-015-9751-7

Zhang, Z., Wang, H., Provis, J.L., 2012. Quantitative study of the reactivity of fly ash in geopolymerization by FTIR. J. Sustain. Cem. Mater. 1, 154–166. https://doi.org/10.1080/21650373.2012.752620

Zhao, C., Chen, W., 2019. A review for tannery wastewater treatment: some thoughts under stricter discharge requirements. Environ. Sci. Pollut. Res. 26, 26102–26111. https://doi.org/10.1007/s11356-019-05699-6

Zhao, G., Ji, S., Sun, T., Ma, F., Chen, Z., 2017. Production of Bioflocculants Prepared from Wastewater Supernatant of Anaerobic Co-Digestion of Corn Straw and Molasses Wastewater Treatment. BioResources 12, 1991–2003. https://doi.org/10.15376/biores.12.1.1991-2003

Zhao, J., Shi, H., Liu, M., Lu, J., Li, W., 2017. Coagulation-adsorption of reactive orange from aqueous solution by freshly formed magnesium hydroxide: Mixing time and mechanistic study. Water Sci. Technol. 75, 1776–1783. https://doi.org/10.2166/wst.2017.037

Zhou, L., Zhou, H., Yang, X., 2019. Preparation and performance of a novel starch-based inorganic/organic composite coagulant for textile wastewater treatment. Sep. Purif. Technol. 210, 93–99. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.07.089

Zhu, H., Bennani, F.E., Bennani, D., Abdelhafeez, I.A., Zhu, Y., 2020. Removal of typical pollutants from water sources of chouara tannery by the integration of coagulation–flocculation and activated carbon treatment. Desalin. Water Treat. 196, 67–75. https://doi.org/10.5004/dwt.2020.25955

Zhu, R., Yang, C., Li, K., Yu, R., Liu, G., Peng, B., 2020. A smart high chrome exhaustion and chrome-less tanning system based on chromium (III)-loaded nanoparticles for cleaner leather processing. J. Clean. Prod. 277, 123278. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.123278

Zhu, S., Zhou, M., Yu, Y., Li, J., He, J.S., 2014. Coagulation of egg white of soft-shell Turtle (Pelodiscus Sinensis) at high pressure or high temperature. Int. J. Food Prop. 17, 2332–2343. https://doi.org/10.1080/10942912.2013.803117

Zhu, W., Chen, X., Struble, L.J., Yang, E.H., 2019. Quantitative characterization of aluminosilicate gels in alkali-activated incineration bottom ash through sequential chemical extractions and deconvoluted nuclear magnetic resonance spectra. Cem. Concr. Compos. 99, 175–180. https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2019.03.014