

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université de BATNA1
Faculté des Sciences de la Matière
Département de Chimie



THÈSE

Présentée en vue de l'obtention du

Diplôme de Doctorat troisième cycle

Domaine: Sciences de la Matière

Filière: Chimie

Spécialité : Chimie de l'eau

Par :

CHEMLAL Fatima

Thème:

**Eaux résiduaires industrielles de tanneries:
Technologies propres membranaires et physico -
chimiques pour le recyclage de l'eau, la valorisation
des polluants (chrome, ammonium et matière
organique noble) et la protection de l'environnement)**

Soutenu le 14/10/2025

Devant le Jury

Hamada HABA	Professeur	Université de Batna-1	Président
Kamel-Eddine BOUHIDEL	Professeur	Université de Batna-1	Encadreur
Mustapha CHIKHI	Professeur	Université de Constantine-3	Examineur
Salah BENSLIMANE	MCA	Université de Constantine-1	Examineur
Fatiha BENMAHDI	MCA	Université de Batna-1	Examineur
Sabrina TAMERSIT	MCA	Université de Batna-1	Examineur

Dédicaces

A l'âme de ma chère sœur 'Saliha'

A mon père qui n'a jamais cessé de croire en moi.

A ma mère, source d'affection et de tendresse

A mes beaux-frères, Youcef LAMRAOUI, Lazhar BENHACENE, Djamel
MEZIANI pour leurs encouragements et leur soutien.

A mes frères Wassim, Islem ,Yasser, Yacine,Iyed ,Hayhem et Racime
Dahchache Omar, Dahchache Walid, Haddad Okba, Mohamed et Haythem

Merci pour le respect infini.

A mon cher mari, dont l'appui et la compréhension m'ont permis de finir ce
Travail. Il a été une source constante d'encouragement, de soutien et de joie.

A mes très chers enfants Loudjein AMRANI et Louai AMRANI.

A mes sœur et leurs enfants :Israa, ;Amina,,Imen , Insaf Pour sa présence et
son soutien.

A mes belles sœurs, pour l'amour, le respect et le soutien continue. Je remercie

A toute ma famille et belle famille.

A tous ceux qui, par un mot, m'ont donné la force de continuer

Remerciement

Je tiens à remercier, en premier lieu, Allah qui nous a donné la force et la patience d'accomplir ce modeste travail.

Cette thèse rassemble des années de recherche effectuée au sein du laboratoire de chimie et chimie de l'environnement. Je souhaite remercier mon encadreur, Monsieur le Professeur Kamel-Eddine BOUHIDEL qui a suivi cette recherche avec rigueur et compétence scientifique. La confiance qu'il m'a accordée dès le début m'a permis de progresser régulièrement.

C'est un immense honneur d'avoir Monsieur Hammadah HABA, Professeur à l'Université de Batna 1, en tant que président de ce jury. Je le remercie chaleureusement d'avoir accepté d'examiner ce travail et lui exprime toute ma reconnaissance pour l'honneur qu'il me fait.

Je tiens à remercier vivement Le professeur Mustapha CHIKHI de l'université Constantine 3, qui m'ont fait l'honneur de bien vouloir participer à mon jury de thèse.

Je suis également profondément reconnaissante à Monsieur Salah BENSLIMANE (Université Constantine 1), ainsi qu'à Mes dames Fatima BEN MAHDI et Sabrina TAMERSIT (Université Batna 1), pour l'honneur qu'ils m'ont fait en rejoignant ce jury.

Je n'oublie pas le Dr. Chahrazed AMRANE et Madame TAMERSIT, dont le soutien, les encouragements et la gentillesse ont été précieux.

Je remercie tout particulièrement mon amie et sœur, Afaf LALMI, pour son soutien indéfectible au fil de ces nombreuses années.

Mes amis et camarades doctorants, en particulier Salima HMADOUCHE et Samiha KAROUI aussi Zohra BAASSOU et Sarah BALLOULA méritent également mes remerciements. Je n'oublie bien sûr aucun membre de la promotion doctorat 2019/2020 Chacun par nom et par poste.

J'adresse également ma sincère gratitude à tous les membres du laboratoire pour leur encouragement, leur aide et leur bienveillance. Un remerciement

chaleureux est dû aux doctorants du laboratoire LCCE / "Chimie de l'Eau", notamment Salma BENBRAHIM, Hanane MADOUR, Amina FARAH et Ahlem KHILLALI.

A titre plus personnel, Je remercie chaleureusement mon mari Djemai DAHCHACHE, pour la grande patience et l'encouragement et Je tiens à le remercier surtout pour son soutien moral ininterrompu et ses nombreux conseils tout le long de ma thèse.

De même je tiens à remercier ma très chère mère, mon très cher père et ma belle-famille pour leur soutien inestimable.

Finalement Je remercie chaleureusement tous ceux qui, de loin ou de près, m'ont aidée dans ce travail. Je leur exprime ma profonde reconnaissance.

Liste d'Abréviation

MEGA : Mégisserie Aurassiane de Batna

DCO : Demande Chimique en Oxygène

DBO5 : Demande Biochimique en Oxygène sur 5 jours

S : La solubilité est la quantité maximale d'une soluté qui peut se dissoudre dans un certain volume de solvant (souvent de l'eau) à une température donnée, pour former une solution saturée.

pKa : Constante d'Acidité (constante d'équilibre de dissociation d'un acide)

pKs : Produit de solubilité

pH : Potentiel Hydrogène (mesure de l'acidité ou de la basicité d'une solution)

pKd : **Le** logarithme négatif de la constante de dissociation du complexe métal–ligand

NTU : Unités de Turbidité Néphélométrique

FTIR : Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier

MEA : Membrane échange d'anion

ZnS : Sulfure de Zinc

UV-Vis : Ultraviolet–Visible — spectroscopie dans le domaine ultraviolet et visible

MES : Matière en suspension

mS : Millisiemens — unité de conductivité électrique

ppm : Parties par million — unité de concentration (mg/L dans l'eau).

SAA : Spectrométrie d'Absorption Atomique (ou en anglais AAS – Atomic Absorption Spectroscopy).

$L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2}$: litres par heure et par mètre carré — unité de flux ou de perméabilité (souvent utilisée pour les membranes)

mS/cm : Millisiemens par centimètre — unité de conductivité électrique

°C : degré Celsius — unité de température

E° : Potentiel standard d'électrode (en volts, V)

MO: Matière organique

tr/min: Tours par minute — unité de vitesse de rotation

ΔC : Variation de concentration (Δ = différence entre deux valeurs)

HEPT: La hauteur équivalente à un plateau théorique

δ : L'épaisseur de la couche limite

J : Le flux de transfert

IX : Échange d'ions

Table des matières

Introduction Générale	1
-----------------------------	---

Partie Bibliographique

Chapitre I :

Généralités sur la tannerie

Introduction.....	3
I.1. L'industrie du cuir	3
I.2. L'industrie du cuir : un pilier de l'économie mondiale :	4
I.3. L'industrie du cuir face aux défis environnementaux	5
I.4. L'industrie du cuir en Algérie : entre tradition et modernisation	5
I.5. L'unité MEGA/Batna (site de travail).....	6
I.5.1. Présentation générale de l'unité MEGA/Batna	6
I.5.2. Consommation d'eau au cours du procédé de fabrication.....	7
I.6. Aperçu général de la matière première dans l'industrie du cuir	8
I.7. Structure et composition de la peau animale	9
I.8. Le processus de fabrication du cuir : étapes et techniques	12
I.8.1. Le Travail de rivière	14
I.8.2. La Section Tannage	14
I.9 Aspect chimique des différentes procédures	15
I.9.1. Bain d'épilage-pelange	16
I.9.2. Bain de déchausage.....	18
I.9.3. Bain de Tannage.....	18
I.10. Caractéristiques générales des eaux résiduaires des différents bains	20
Conclusion	23

Chapitre :II

La Tannerie et l'environnement

Introduction.....	24
II.1. La toxicité des sulfures.....	24
II.1.1. Effet sur la santé de l'Homme	24
II.1.2. Effet sur l'environnement.....	25
II.1.3. Effet sur les plantes et le sol	25
II.1.4. Le devenir du sulfure dans l'environnement	26
II.1.5. L'Aspect chimique des sulfures.....	26
II.2. La toxicité de l'ammonium	31

II.2.1. Effets sur la santé de l'Homme.....	31
II.2.2. Effets sur l'environnement.....	31
II.2.3. L'Aspect chimique d'ammonium.....	32
II.3. La toxicologie de Chrome.....	33
II.3.1. Effets sur la santé de l'Homme.....	33
II.3.2. Effets sur l'environnement.....	34
II.3.3. L'Aspect chimique de chrome.....	35
Conclusion.....	38

Chapitre III:

Techniques de traitement

Introduction.....	39
III.1. Procédés Physico-Chimiques.....	39
III.1.1. La coagulation-floculation.....	39
III.1.2. La Précipitation chimique.....	40
III.1.3. La lixiviation.....	41
III.1.4. L'Oxydation.....	41
III.1.5. L'adsorption.....	42
III.2. Les Techniques Membranaires.....	42
III.2.1. Ultrafiltration (UF).....	43
III.2.2. Nanofiltration (NF).....	43
III.3. Les Méthodes Electrochimiques.....	44
III.4. Traitement Biologique.....	45
Conclusion.....	47

Partie expérimentale

Chapitre I :

Caractérisation des eaux usées de la tannerie (Unité de BATNA)

Introduction.....	48
I.1. Matériels et méthodes.....	49
I.1.1. Prélèvement des échantillons d'eau.....	49
I.1.2. Paramètres physico-chimiques.....	50
I.1.3. Paramètres de pollution organique.....	50
I.1.4. Paramètres de pollution par les minéraux.....	50
I.2. Résultats et discussion.....	51
I.2.1. Bain d'épilage-pelange.....	51

I.2.1.1. Variation de la conductivité électrique	51
I.2.1.2. Variation du pH	51
I.2.1.3. La DCO	52
I.2.1.4. La DBO5	53
I.2.1.5. La MES	53
I.2.1.6. Les sulfures.....	54
I.2.2. Bain de déchaugage.....	55
I.2.2.1. Variation de la conductivité électrique	55
I.2.2.2. Variation du pH	55
I.2.2.3. La DCO	56
I.2.2.4. Calcium et Ammonium	57
I.2.3. Bain de Tannage.....	58
I.2.3.1. Variation de la conductivité électrique	58
I.2.3.2. Variation du pH	58
I.2.3.3. La DCO	59
I.2.3.4. Le chrome.....	59
Conclusion	61

Chapitre II :

Traitement de Bain d'épilage

Introduction.....	62
II.1. Matériels et méthodes	64
II.1.1. Réactifs chimiques	64
II.1.2. Méthodes d'analyse.....	65
II.1.3. Échantillonnage et caractérisation des effluents d'épilage de la tannerie	65
II.1.4. Procédure expérimentale	66
II.2. Résultats et Discussion.....	67
II.2.1. L'étude d'optimisation (processus de précipitation)	67
II.2.1.1. L'effet du pH.....	67
II.2.1.2. L'effet de la vitesse d'agitation	70
II.2.1.3. L'effet de l'agent de précipitation	71
II.2.2. Le Lessivage oxydatif du ZnS à l'aide de H ₂ O ₂	72
II.2.2.1. L'effet du temps de mélange	75
II.2.2.2. L'effet de la quantité de NaHCO ₃	76
II.2.2.3. L'effet du volume de H ₂ O ₂	77

II.2.3. Traitement des eaux usées réelles	77
II.2.4. Caractérisation FTIR	78
II.2.5. Evaluation de la matière organique azotée résiduelle	79
Conclusion	80

Chapitre III :

Traitement de Bain Déchaulage

Introduction.....	80
III.1. Matériels et Méthodes.....	81
III.1.1. Résine échangeuse cationique Purolite C100 E	81
III.1.2. Produits chimiques.....	81
III.1.3. Conditionnement de la résine échangeuse d'ions	81
III.1.4. Préparation des solutions synthétiques d'eaux usées.....	82
III.1.5. Méthode d'analyse.....	82
III.1.6. Expériences d'échange d'ions (Protocole expérimentale)	82
III.2. Résultats et discussion	83
III.2.1. Application de l'échange d'ion sur solution synthétique	83
III.2.1.1. Influence de quelques paramètres physico-chimiques sur l'élimination du Ca^{2+} par résine échangeuse d'ions	83
III.2.1.1.1. Effet du débit sur l'efficacité d'élimination de calcium.....	83
III.2.1.1.2. Effet du pH sur l'efficacité d'élimination de calcium.....	84
III.2.1.1.3. Effet de la concentration initiale de Ca^{2+}	85
III.2.1.2 Régénération de la résine saturée en calcium	87
III.2.1.3. Précipitation du Ca^{2+} récupéré par échange d'ions.....	88
III.2.2. Application de l'échange d'ion sur le bain réel de déchaulage	88
III.2.2.1. Composition de bain réel de déchaulage	88
III.2.2.2. Traitement de bain déchaulage réel.....	89
Conclusion	90

Chapitre IV :

Traitement de Bain Tannage

Introduction.....	91
IV.1. Matériels et méthodes.....	92
IV.1.1. Réactifs chimiques.....	92
IV.1.2. Méthodes d'analyse.....	93
IV.1.3. Échantillonnage et caractérisation des effluents de tannerie	93

IV.2.4. Procédure expérimentale.....	94
IV.2. Résultats et discussions.....	95
IV.2.1. Optimisation des conditions.....	95
IV.2.1.1. Etude de l'influence du débit	95
IV.2.1.2. Etude de l'influence du pH.....	97
IV.2.1.3. Etude de l'influence de la concentration	99
IV.2.2. Etude de l'influence de la régénération	101
IV.2.3. Etude de la récupération de l'acide formique par dialyse.....	101
IV.2.4. Application sur le bain réel de tannage.....	103
Conclusion	105
Conclusion générale	105
Références.....	106
Annexe	

Liste des Tableaux

Partie Bibliographique

Tableau I. 1. Les acides aminés les plus abondants dans la peau.....	12
Tableau I. 2. Composition moyenne en acides aminés du collagène et de la kératine	12
Tableau II. 1. Les valeurs des pKS des différents sulfures métalliques.	29
Tableau II. 2. Les valeurs de potentiel standard de quelque espèce de chrome	36

Partie Expérimentale

Tableau I.1. Les normes de rejets exigées en Algérie et à l'étranger.	48
Tableau II. 1. Caractéristiques du bain d'épilage de tannerie (unité de Batna, Algérie).	66
Tableau II. 2. Caractéristiques des eaux usées de d'épilage de tannerie avant et après précipitation du ZnS.....	77
Tableau .II. 3. Caractéristiques de l'eau résiduaire du bain d'épilage pelanage après élimination des sulfures et diminution de pH et du gâteau protéique obtenu	79
Tableau III. 1. Propriétés de la résine Purolite C100 E.....	81
Tableau III. 2. Résultats expérimentaux sur les effets de la concentration initiale de Ca^{2+}	86
Tableau III. 3. Résultats de précipitation (après le processus de l'échange)	88
Tableau III. 4. Caractéristiques de bain de déchargement de l'industrie de tannerie	89
Tableau III. 5. L'efficacité de séparation et de récupération de l'ammonium et du calcium	89
Tableau IV. 1. Les caractéristiques de membrane AMX.....	93
Tableau IV. 2. L'analyse des eaux usées de la tannerie	93
Tableau IV. 3. Le rendement en fonction du débit d'une solution synthétique $CrCl_3$ traité par échange cationique sur résine cationique Purolite.....	96
Tableau IV. 4. Le rendement d'élimination de chrome en fonction du pH pour solution synthétique.	98
Tableau IV. 5. La variation de rendement d'élimination de chrome en fonction de la concentration de la solution synthétique.....	100
Tableau IV. 6. Récupération de l'acide formique par dialyse.....	102
Tableau IV. 7. Application de la technique d'échange d'ions et de dialyse diffusionnelle sur une solution réelle de tannage	104

Liste des figures

Partie Bibliographique

Figure I. 1. Schéma explicatif de l'industrie du cuir.....	3
Figure I. 2. Revenu annuel de l'industrie du cuir par pays.	4
Figure I. 3. Situation géographique de l'unité de la tannerie MEGA/Batna.	7
Figure I. 4. (a) Consommation d'eau selon les différentes opérations ; (b) Répartition totale des eaux usées (en %).	8
Figure I. 5. Schéma d'une coupe de peau Schéma d'une coupe de peau (S. Tamersit, 2018)	10
Figure I. 6. Composition moyenne du Collagène (Type I) en acides aminés.	11
Figure I. 7. Composition moyenne de la Kératine (Alpha-kératine, ex: laine, cheveux) en acides aminés.	11
Figure I. 8. Les principales opérations du processus de production du cuir.....	13
Figure I. 9. Génération des déchets de tannerie-mégisserie. (Recensement des rejets liquides et solides à chaque étape de la fabrication).	22
Figure II. 1. Diagramme de répartition des espèces des sulfures en fonction du pH à 25°C	27
Figure II. 2. Diagramme de Pourbaix des sulfures, tracé à 25°C pour une concentration d'espèces dissoutes 0.1M.....	28
Figure II. 3. Solubilité conditionnelle de différents sulfures métalliques.	30
Figure II. 4. Tracé du diagramme de répartition des espèces d'ammonium en fonction du pH à 25°C utilisant le logiciel HYDRA -MEDUSA.....	33
Figure II. 5. Diagramme de spéciation chrome trivalent en solution aqueuse	35
Figure II. 6. Diagramme E – pH pour le chrome utilisant le logiciel HYDRA -MEDUSA.	36
Figure II. 7. La solubilité du Cr(III) en fonction du pH.....	37

Partie Expérimentale

Figure I. 1. Point de prélèvement pour les bains a- d'épilage ,b- déchaulage et c- tannage	49
Figure .I. 2. Histogramme du suivi de la conductivité dans les eaux résiduaires d'épilage de la tannerie, unité Batna.	51
Figure I. 3. Histogramme du suivi du pH dans les eaux résiduaires d'épilage de la tannerie, unité Batna.	52
Figure I. 4. Histogramme du suivi de la DCO dans les eaux résiduaires d'épilage de la tannerie, unité Batna.	52
Figure I. 5. Histogramme du suivi de la DBO5 dans les eaux résiduaires d'épilage de la tannerie, unité Batna	53
Figure I. 6. Histogramme du suivi de la MES dans les eaux résiduaires d'épilage de la tannerie, unité Batna.	54
Figure I. 7. Histogramme du suivi de la $[S^{2-}]$ dans les eaux résiduaires d'épilage de la tannerie, unité Batna.	54
Figure I. 8. Histogramme du suivi de la conductivité dans les eaux résiduaires de déchaulage de la tannerie, unité Batna.	55
Figure I. 9. Histogramme du suivi du pH dans les eaux résiduaires de déchaulage de la tannerie, unité Batna.	56

Figure I. 10. Histogramme du suivi de la DCO dans les eaux résiduaires déchausage de la tannerie, unité Batna.....	56
Figure I. 11. Histogramme du suivi de la concentration de calcium et ammonium dans les eaux résiduaires déchausage de la tannerie, unité Batna.	57
Figure I. 12. Histogramme du suivi de la conductivité dans les eaux résiduaires d'épilage de la tannerie, unité Batna.	58
Figure I. 13. Histogramme du suivi de la variation de pH de tannage de la tannerie, unité Batna.....	59
Figure .I. 14. Histogramme du suivi de la DCO dans les eaux résiduaires de tannage de la tannerie, unité Batna.....	59
Figure I. 15. Histogramme du suivi de la concentration de chrome dans les eaux résiduaires de tannage de la tannerie, unité Batna.	60

Introduction générale

Introduction Générale

La gestion des effluents industriels constitue un enjeu environnemental majeur à l'échelle mondiale, particulièrement dans les pays en développement où les infrastructures de traitement restent souvent insuffisantes (Omohwovo, 2024). Parmi les secteurs industriels les plus polluants, l'industrie de la tannerie se distingue par la nature complexe et toxique de ses rejets liquides (Meneberu, 2021; Singh, Chakraborty, & Sehgal, 2023).

L'industrie de la tannerie s'est développée massivement en Italie, mais aussi dans de nombreux pays en développement. D'importantes délocalisations ont eu lieu depuis l'Europe vers les pays du Sud, souvent motivées par la volonté d'échapper aux contraintes environnementales plus strictes. L'industrie de la tannerie joue un rôle économique important à travers le monde (Chiampo, Shanthakumar, Ricky, & Ganapathy, 2023).

En Algérie, l'industrie du cuir représente un secteur à fort potentiel économique, notamment dans des régions comme Batna, où plusieurs unités de tanneries sont implantées. Cependant, cette activité s'exerce souvent dans des conditions techniques obsolètes, sans dispositifs de traitement ou de recyclage efficaces des effluents (Baouche, 2023). Ce retard technologique se traduit par le rejet direct d'eaux fortement polluées dans des sols et à la perte de biodiversité locale. Bien que des normes environnementales nationales existent, leur manque d'application et de suivi effectif aggrave la pollution engendrée par ce secteur.

La transformation des peaux brutes en cuir fini implique une succession d'étapes physico-chimiques (telles que le trempage, le pelanage, le déchaulage, le picklage, le tannage et la teinture), utilisant des quantités importantes d'eau et une large gamme de réactifs chimiques : chaux, sulfure de sodium, acides, sels de chrome, colorants, etc. Ces opérations génèrent des effluents très chargés en matières organiques (graisses, protéines), en sels minéraux (notamment chlorures, sulfates), en composés azotés (ammoniac), ainsi le chrome trivalent (Cr^{3+}), utilisé dans le tannage minéral. La conductivité électrique élevée de ces eaux, traduisant une forte salinité, ainsi que leur DCO importante, rendent leur traitement particulièrement complexe et énergivore.

Plusieurs méthodes de traitement des effluents de tannerie sont actuellement utilisées ou étudiées pour répondre à ces problématiques. Les procédés physico-chimiques, tels que la coagulation-floculation (Haydar & Aziz, 2009; Malik et al., 2017), la précipitation chimique, et l'adsorption, permettent de réduire la charge polluante et d'éliminer le chrome. Toutefois, bien que ces techniques soient efficaces, elles présentent certaines limites, notamment la

production de volumes importants de boues, dont la gestion constitue un problème environnemental et économique supplémentaire.

Dans ce contexte, cette thèse propose des alternatives de traitement plus performantes, reposant sur le couplage de différentes technologies : précipitation/oxydation, échange d'ions/dialyse et échange d'ions/précipitation. Ces combinaisons permettent d'optimiser la séparation, la récupération et le recyclage des polluants, réduisant ainsi l'impact environnemental de l'industrie de la tannerie.

L'objectif principal de cette recherche est de proposer des technologies propres innovantes, adaptées et économiquement viables pour le traitement et la valorisation des eaux résiduaires industrielles de tanneries (cas l'unité de Batna 'publique'), dans une perspective de développement durable.

Cette thèse est structurée en deux parties principales :

La première partie théorique établit les bases nécessaires à la compréhension de la problématique.

- Chapitre 1 Offre une généralité sur l'industrie de la tannerie et ses procédés.
- Chapitre 2 Se concentre sur la caractérisation physico-chimique détaillée des eaux résiduaires issues des différents bains spécifiques et l'analyse de l'impact environnemental des effluents de ces trois bains.
- Chapitre 3 présente une revue des techniques de traitement conventionnelles et avancées pertinentes pour les effluents de tannerie.

La seconde partie expérimentale décrit les expérimentaux et résultats et discussions menés pour évaluer des approches de traitement et de valorisation innovantes.

- Chapitre 1 est étudié la caractérisation des 3 bains de la tannerie.
- Chapitre 2 est dédié au traitement du bain d'épilage-pelanage par précipitation et oxydation
- Chapitre 3 s'intéresse au traitement du bain de déchaulage par la combinaison de l'échange d'ion et la précipitation.
- Chapitre 4 se focalise sur le bain de tannage, où on effectue une nouvelle méthode de combinaison entre l'échange et dialyse acide

Enfin, une conclusion générale synthétisera les principaux résultats obtenus au cours de cette recherche et proposera des perspectives pour le développement de technologies propres et circulaires dans l'industrie de la tannerie.

Partie Bibliographique

Chapitre I :

Généralités sur la tannerie

Introduction

La tannerie constitue un secteur industriel ancien et essentiel, consacré à la transformation des peaux brutes en cuir, matériau apprécié pour ses qualités esthétiques, sa résistance et sa polyvalence. Ce processus repose sur une succession d'opérations complexes faisant intervenir divers produits chimiques, ce qui entraîne la production de volumes importants d'effluents fortement contaminés.

I.1. L'industrie du cuir

L'industrie du cuir constitue un secteur majeur de l'économie manufacturière, où se conjuguent savoir-faire traditionnel et technologies modernes. Elle repose sur la transformation des matières premières animales, principalement les peaux et les peaux-épiderme, en un matériau noble et polyvalent, largement utilisé dans des domaines variés tels que la mode, la maroquinerie, l'ameublement (la chaussure) (**Figure I.1**). Cette activité joue un rôle clé en valorisant des ressources naturelles issues de l'agriculture et de l'élevage, tout en produisant une grande diversité de biens finis reconnus pour leur résistance, leur souplesse et leur qualité esthétique. Toutefois, l'industrie du cuir demeure confrontée à des défis environnementaux majeurs, liés à l'usage intensif de produits chimiques et à la gestion des effluents générés par le processus de tannage. La modernisation et l'adoption de pratiques durables apparaissent dès lors comme des enjeux essentiels pour préserver la compétitivité et renforcer la responsabilité écologique de ce secteur historique (Zhao, Chen, & Research, 2019a).



Figure I. 1. Schéma explicatif de l'industrie du cuir.

I.2. L'industrie du cuir : un pilier de l'économie mondiale

L'industrie du cuir exerce une influence considérable sur l'économie mondiale, particulièrement dans les régions où elle occupe une place centrale au sein de la production industrielle. Elle contribue à la création de millions d'emplois, directs et indirects, et génère des revenus substantiels pour les économies locales comme nationales. À l'échelle mondiale, le secteur de la tannerie emploie plus de 500 000 personnes, confirmant son rôle de pilier économique (Montalvo-Romero, Montiel-Rosales, Sandoval-Herazo, & Purroy-Vásquez, 2024).

Dans de nombreux pays en développement, cette industrie représente un moteur essentiel de croissance grâce à l'exportation de produits finis en cuir de haute qualité (chaussures, sacs, vêtements). Elle stimule également des secteurs connexes tels que la fabrication d'articles en cuir, la distribution et les services associés, favorisant ainsi un cercle vertueux de développement économique (Kolopajlo & Technology, 2024).

En outre, dans certains pays, l'industrie du cuir joue un rôle déterminant dans le développement des infrastructures locales, en attirant des investissements étrangers et en renforçant les chaînes d'approvisionnement. Son impact sur le commerce international est particulièrement notable dans des pays comme l'Inde, le Brésil et la Chine, où elle constitue un secteur stratégique pour la croissance économique mondiale.

L'histogramme ci-dessous (**Figure I.2**) illustre les revenus annuels générés par l'industrie du cuir dans différents pays clés. On constate que les États-Unis, l'Italie et la France occupent une place dominante, reflétant leur rôle majeur dans l'économie mondiale du cuir. Cette visualisation confirme l'importance stratégique de la tannerie en tant que secteur à forte valeur ajoutée pour le commerce international.

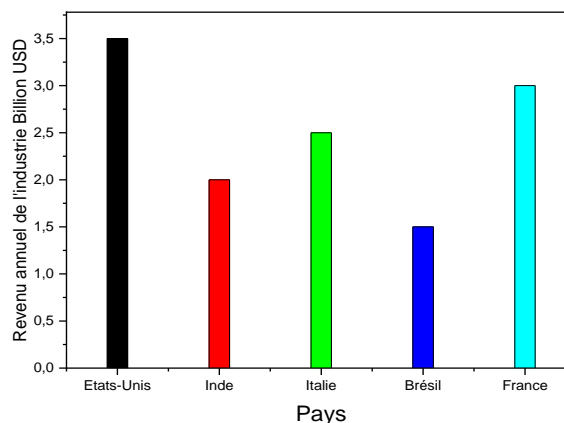


Figure I. 2. Revenu annuel de l'industrie du cuir par pays.

I.3. L'industrie du cuir face aux défis environnementaux

L'industrie du cuir exerce une pression environnementale considérable en raison des procédés chimiques mis en œuvre et de l'importante consommation de ressources naturelles qu'elle implique. Le processus de tannage, étape essentielle à la production du cuir, requiert l'utilisation de substances chimiques potentiellement polluantes susceptibles de contaminer les sols et les nappes phréatiques en l'absence de traitements adaptés des effluents.

Par ailleurs, la consommation d'eau dans les tanneries est particulièrement élevée, accentuant la pression sur les ressources hydriques locales, notamment dans les régions déjà confrontées à une pénurie d'eau.

Ces dernières années, le secteur est confronté à des défis environnementaux majeurs liés à la pollution et à l'utilisation intensive des ressources. En réponse, des méthodes de tannage plus respectueuses de l'environnement émergent progressivement, permettant de réduire l'empreinte écologique tout en préservant la qualité, la résistance et la durabilité du cuir. (Adugu, 2024).

I.4. L'industrie du cuir en Algérie : entre tradition et modernisation

L'industrie du cuir en Algérie constitue un secteur stratégique, à la croisée du patrimoine traditionnel et des dynamiques de modernisation industrielle. Des régions comme Tlemcen, Médéa ou Ghardaïa sont historiquement réputées pour leur savoir-faire en tannerie et en maroquinerie. Aujourd'hui, l'État déploie des efforts importants pour redynamiser cette filière, notamment à travers l'amélioration de la qualité des produits locaux et le renforcement de la compétitivité du secteur. Parmi les initiatives notables figurent la création de centres d'excellence et la mise à niveau des infrastructures, visent directement à améliorer la qualité des articles locaux.

Malgré les difficultés persistantes liées à la formation de la main-d'œuvre et à la concurrence des produits importés, ce secteur dispose d'un potentiel considérable, soutenu par la disponibilité de matières premières de qualité et par une expertise artisanale profondément ancrée.

En 2006, l'Algérie occupait le 28^e rang mondial des pays producteurs de cuir, avec un volume de production estimé à 8,5 millions de m², sur une production mondiale totale de 1933,173 millions de m² soit 0,4%.

Concernant la matière première, la production nationale de peaux animales en 2012, selon les données de la FAO, s'élevait à :

1. **Peaux bovines** : 0,7 million de pièces (contre 0,5 million en 1993).
2. **Peaux ovines** : 10,7 millions de pièces (contre 10,5 millions en 1993).

3. **Peaux caprines** : 1,5 million de pièces (contre 0,8 million en 1993).

Le secteur de la tannerie en Algérie compte traditionnellement neuf unités industrielles, parmi lesquelles :

1. **Djelfa (THP-Spa)**, opérationnelle depuis 1973.
2. **Rouïba (TAMEG-Spa)**, en activité depuis 1966.
3. **Jijel (TAJ-Spa)**, fonctionnant depuis 1967.
4. **Batna (MEGA-Spa)**, créée en 1998 en remplacement de l'ancienne tannerie ENIPEC.

I.5. L'unité MEGA/Batna (site de travail)

I.5.1. Présentation générale de l'unité MEGA/Batna

La société MEGA/Batna (Mégisserie Aurassienne de Batna) a été créée en 1998 à la suite de la restructuration des entreprises nationales. Elle est issue de l'ancienne ENIPEC (Entreprise Nationale de l'Industrie des Peaux et Cuirs), elle-même héritière de la restructuration opérée en 1983 de la SONIPEC (Société Nationale de l'Industrie des Peaux et Cuirs). Cette dernière, fondée en 1969, avait pour mission principale la récupération des peaux issues du cheptel national et leur transformation en cuir.

Depuis le 9 novembre 1997, l'entreprise fonctionne sous le statut de SPA (Société par Actions). La mégisserie occupe une superficie totale de 48 376 m², dont 9 679 m² couverts. Elle se compose de plusieurs infrastructures essentielles, parmi lesquelles :

1. Un bloc administratif ;
2. Trois ateliers de production ;
3. Un magasin de stockage accompagné d'une annexe ;
4. Un magasin de pièces de rechange ;
5. Un laboratoire ;
6. Des ateliers de maintenance (menuiserie, soudure, électricité, mécanique) ;
7. Une cantine et un poste de garde.

L'unité est implantée au nord de la zone industrielle de Batna, à la sortie de la ville, le long de la rive de l'Oued El Gourzi. Elle s'insère dans un quartier industriel regroupant la majorité des unités manufacturières de la wilaya (voir **Figure I. 3**).

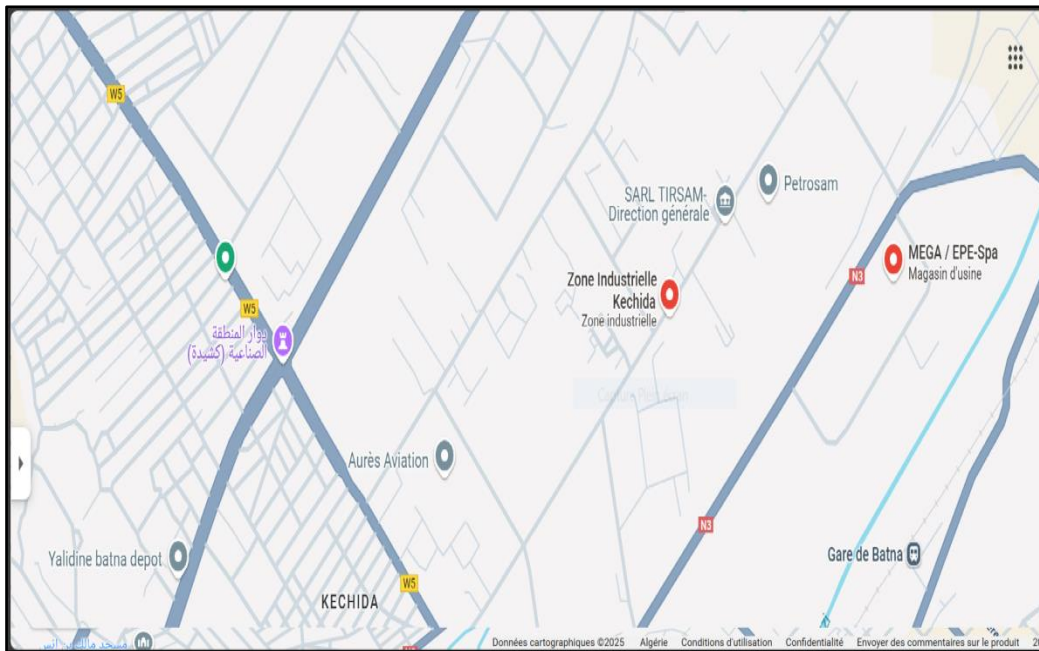


Figure I. 3. Situation géographique de l'unité de la tannerie MEGA/Batna.

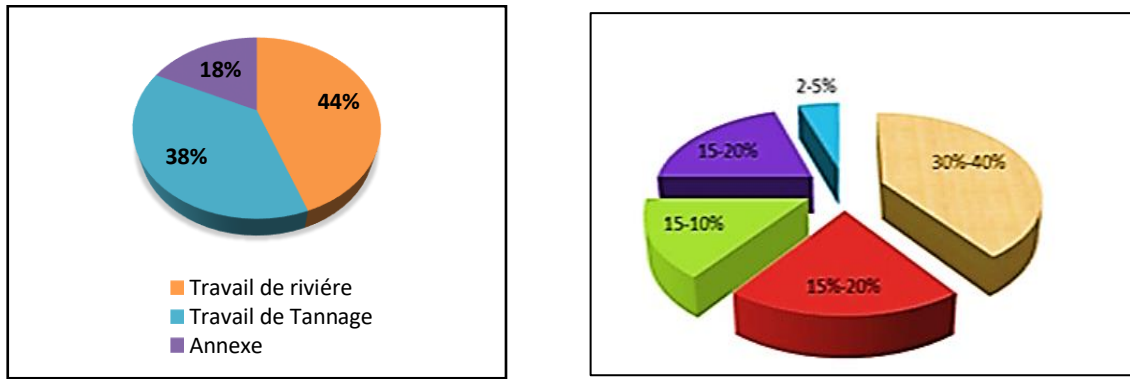
La capacité de production moyenne de cette mégisserie est estimée entre 3500 et 4500 peaux par jour, avec une proportion de peaux sèches variant de 50% à 100%. La production est majoritairement ovine, représentant environ 80% du volume traité. En ce qui concerne l'exportation, en moyenne annuelle, 60 à 70% de la production de cuir semi-fini (Wet-Blue) issue des peaux ovines et caprines est destinée aux marchés étrangers.

I.5.2. Consommation d'eau au cours du procédé de fabrication

L'analyse du procédé de fabrication met en évidence une consommation d'eau variable selon les différentes étapes, en fonction notamment des capacités des coudreuses et des foulons. Cette approche analytique permet d'estimer la consommation journalière totale à environ 450 m³/jour (voir Figure 4.a).

La répartition des eaux usées générées par les différentes opérations est la suivante (voir Figure 4.b) :

1. 30 à 40 % : reverdissage, pelannage, rinçage ;
2. 15 à 20 % : déchaulage, confitage, rinçage ;
3. 10 à 15 % : picklage, tannage ;
4. 15 à 20 % : neutralisation, teinture, nourriture ;
5. 2 à 7 % : essorage, nettoyage ;
6. 2 à 5 % : eaux de nettoyage général.



(a)

(b)

Figure I. 4. (a) Consommation d'eau selon les différentes opérations ; (b) Répartition totale des eaux usées (en %).

I.6. Aperçu général de la matière première dans l'industrie du cuir

À l'état vivant, la peau des mammifères est un organe complexe aux multiples fonctions physiologiques. Elle présente des propriétés remarquables telles que la douceur, la flexibilité, la fermeté, ainsi qu'une perméabilité sélective à la vapeur d'eau, permettant la respiration cutanée tout en jouant un rôle de barrière contre l'eau liquide. Toutefois, après la mort de l'animal, ces caractéristiques se dégradent rapidement. Privée de son système circulatoire et immunitaire, la peau devient un substrat favorable au développement microbien et à l'action enzymatique (autolyse et putréfaction) si elle demeure humide, conduisant à une dégradation irréversible de sa structure protéique, essentiellement constituée de collagène (Soleymani Eil Bakhtiari & Karbasi, 2024). À l'inverse, un séchage incontrôlé entraîne une formation excessive de liaisons hydrogène entre les fibres de collagène, provoquant rigidité et cassure, au détriment de la souplesse originelle (Bienkiewicz, 1983).

Le tannage représente une étape cruciale et irréversible dans la transformation de cette matière organique instable en cuir durable: (Bai et al., 2022). Son objectif principal est de stabiliser la matrice collagénique, en la rendant résistante à la dégradation microbienne, enzymatique et à l'hydrolyse thermique (D. Covington & R. Wise, 2020). Cette stabilisation est obtenue grâce à l'action d'agents tannants, qui établissent des liaisons croisées (cross-links) entre les molécules de collagène, empêchant ainsi leur dissociation et leur attaque par des agents de dégradation (A. D. Covington & W. R. Wise, 2020).

Le cuir obtenu à l'issue du tannage et des opérations de post-tannage (retannage, teinture, engraissement, finissage) conserve et optimise plusieurs propriétés fonctionnelles de la peau d'origine (Bai et al., 2022). Il demeure souple et flexible, présente une bonne résistance

mécanique à la traction et à l'usure, et conserve une capacité de régulation de l'humidité (Bai et al., 2022). Ainsi, il reste perméable à la vapeur d'eau, favorisant l'évacuation de la transpiration, tout en offrant une résistance appréciable à la pénétration de l'eau liquide. Cette combinaison unique de durabilité, de confort et de performance explique son large usage dans la chaussure, l'habillement et la maroquinerie (Yinan Sun et al., 2022).

Le cuir est une peau animale dont la structure protéique a été chimiquement stabilisée par le tannage, afin de la rendre imputrescible et durable, tout en préservant ou en améliorant ses qualités physiques essentielles. La tannerie désigne l'établissement industriel où s'opère ce processus complexe de transformation de la peau brute en cuir (Covington & Wise, 2019).

I.7. Structure et composition de la peau animale

La peau des mammifères, principale matière première de l'industrie du cuir, est une structure stratifiée constituée de trois couches distinctes :

1. L'épiderme, couche externe,
2. Le derme, couche intermédiaire,
3. L'hypoderme, couche sous-jacente.

Parmi elles, le derme représente environ 85 % de l'épaisseur totale de la peau et constitue la « partie noble » utilisée pour la fabrication du cuir. Il s'agit d'un tissu conjonctif fibreux dense, riche en protéines, dont la composition est dominée par le collagène (environ 90 à 95 % des protéines dermiques), qui assure la résistance et la structure. Ce réseau est complété par une faible proportion d'élastine (1 à 2 %), qui confère souplesse et élasticité (Covington & Wise, 2019). À l'état frais, la peau contient également une forte proportion d'eau (60 à 65 %), ainsi que d'autres composants tels que la kératine (principalement localisée dans l'épiderme et les poils, représentant 1 à 3 % du poids frais total), des graisses (1 à 4 %) et divers sels minéraux (Soleymani Eil Bakhtiari & Karbasi, 2024) . Le processus de fabrication du cuir consiste à isoler et à traiter exclusivement le derme, Pour cela, l'épiderme (avec ses poils riches en kératine) et l'hypoderme (tissus adipeux et charnus) sont éliminés lors d'opérations préliminaires chimiques et mécaniques (D. Covington & R. Wise, 2020).

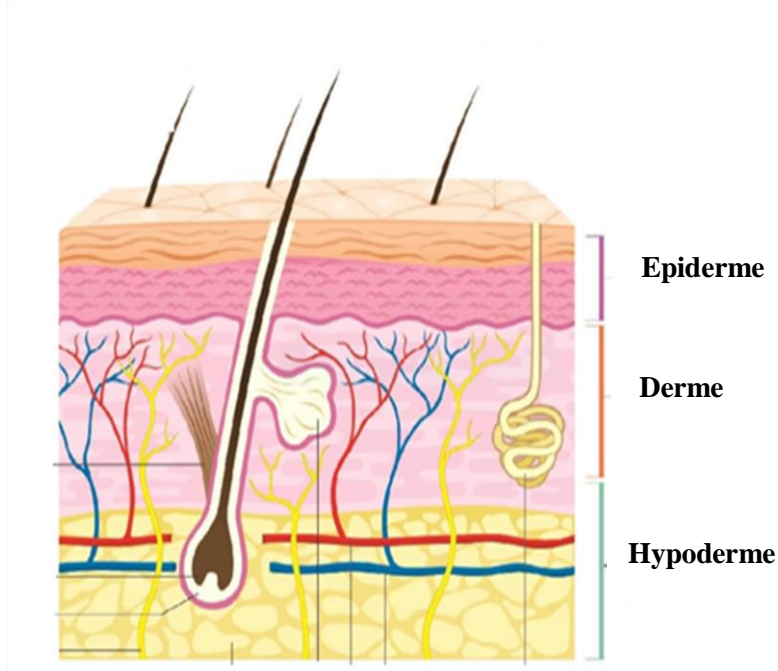


Figure I. 5. Schéma d'une coupe de peau (Sabrina Tamersit, 2018).

Il convient de souligner que la composition en acides aminés du **collagène** et de la **kératine** n'est pas strictement fixe : elle peut varier selon le type spécifique de protéine (par exemple, les différents types de collagène) ainsi qu'en fonction de l'espèce animale ou du tissu d'origine. Toutefois, il est possible de donner une composition moyenne représentative qui met en évidence leurs caractéristiques distinctives.

Le collagène (principalement le type I, dominant dans la peau) présente une composition très répétitive, dominée par trois acides aminés. Environ la moitié de ses résidus sont constitués de glycine, de proline et d'hydroxyproline. La séquence caractéristique Gly-X-Y (où X est souvent la proline et Y l'hydroxyproline) est à la base de sa structure en triple hélice.

De manière typique, les pourcentages approximatifs (en moles par 100 moles d'acides aminés) sont les suivants :

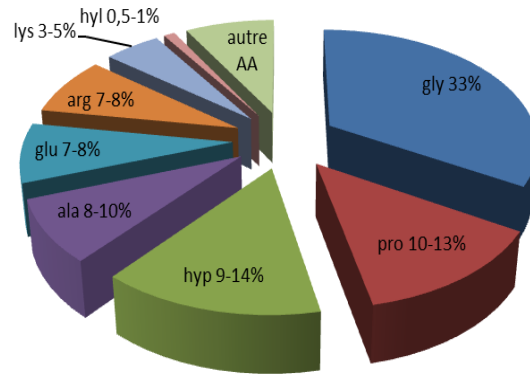


Figure I. 6. Composition moyenne du Collagène (Type I) en acides aminés.

La kératine est une protéine fibreuse caractérisée par une teneur élevée en résidus soufrés, principalement la cystéine. Ces résidus forment des ponts disulfures qui confèrent à la kératine sa rigidité et sa stabilité mécanique. La composition varie significativement entre les différentes sources de kératine (laine, cheveux, ongles, plumes, etc.). Voici une composition typique pour l'alpha-kératine de la laine ou des cheveux :

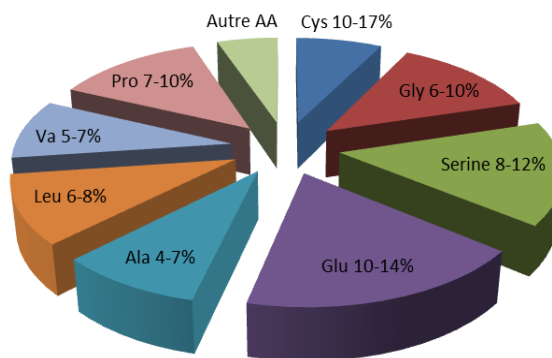


Figure I. 7. Composition moyenne de la Kératine (Alpha-kératine, ex: laine, cheveux) en acides aminés.

Les structures des acides aminés les plus abondants dans la peau animale sont représentées dans le tableau suivant.

Tableau I. 1. Les acides aminés les plus abondants dans la peau.

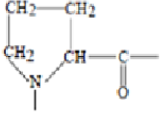
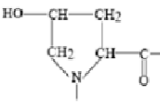
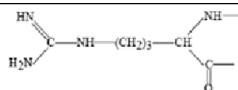
Acide Aminé	Structure	Abondance
Glycine	$\begin{array}{c} \text{H} - \text{CH} - \text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	26,8 % de l'azote total
Alanine	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	8,0 %
Proline		9,0 %
Hydroxyproline		8,0 %
Arginine		15,3 %

Tableau I. 2. Composition moyenne en acides aminés du collagène et de la kératine

Protéine	Acides aminés dominants	Caractéristiques principales
Collagène (Type I, peau)	Glycine (~33 %) ; Proline (~12 %) ; Hydroxyproline (~10 %)	Séquence répétitive Gly-X-Y ; structure en triple hélice stabilisée par l'hydroxyproline
Kératine (α-kératine, poils/laine)	Cystéine (8–12 %) ; Sérine (8–12 %) ; Acide glutamique (~12 %) ; Glycine (~8 %)	Forte teneur en cystéine → formation de ponts disulfures ; confère rigidité et résistance

I.8. Le processus de fabrication du cuir : étapes et techniques

Le tannage de la peau animale comprend une succession d'opérations essentielles destinées à transformer une matière organique instable et facilement dégradable en un matériau durable, résistant et apte à de multiples usages. Ce processus permet d'obtenir un cuir exploitable dans divers domaines tels que l'habillement, la chaussure, l'ameublement ou encore la maroquinerie.

La fabrication du cuir repose sur une combinaison de procédés chimiques et mécaniques, organisés de manière séquentielle, afin de conférer au matériau ses propriétés

caractéristiques : durabilité, souplesse et qualités esthétiques. Dans une unité industrielle de tannerie, ces étapes sont regroupées en différents ateliers spécialisés, qui se répartissent en quatre grandes catégories :

1. Travail de rivière : opérations préliminaires de préparation et de nettoyage des peaux.
2. Tannage : stabilisation chimique du derme par les agents tannants.
3. Corroyage : opérations mécaniques et chimiques visant à assouplir et homogénéiser le cuir.
4. Finissage : traitements de surface destinés à améliorer l'aspect esthétique et la fonctionnalité du cuir.

L'ensemble du processus peut être synthétisé sous forme d'un organigramme (Figure I.8), mettant en évidence les différentes étapes, les réactifs employés ainsi que les déchets solides et effluents générés au cours de la transformation.

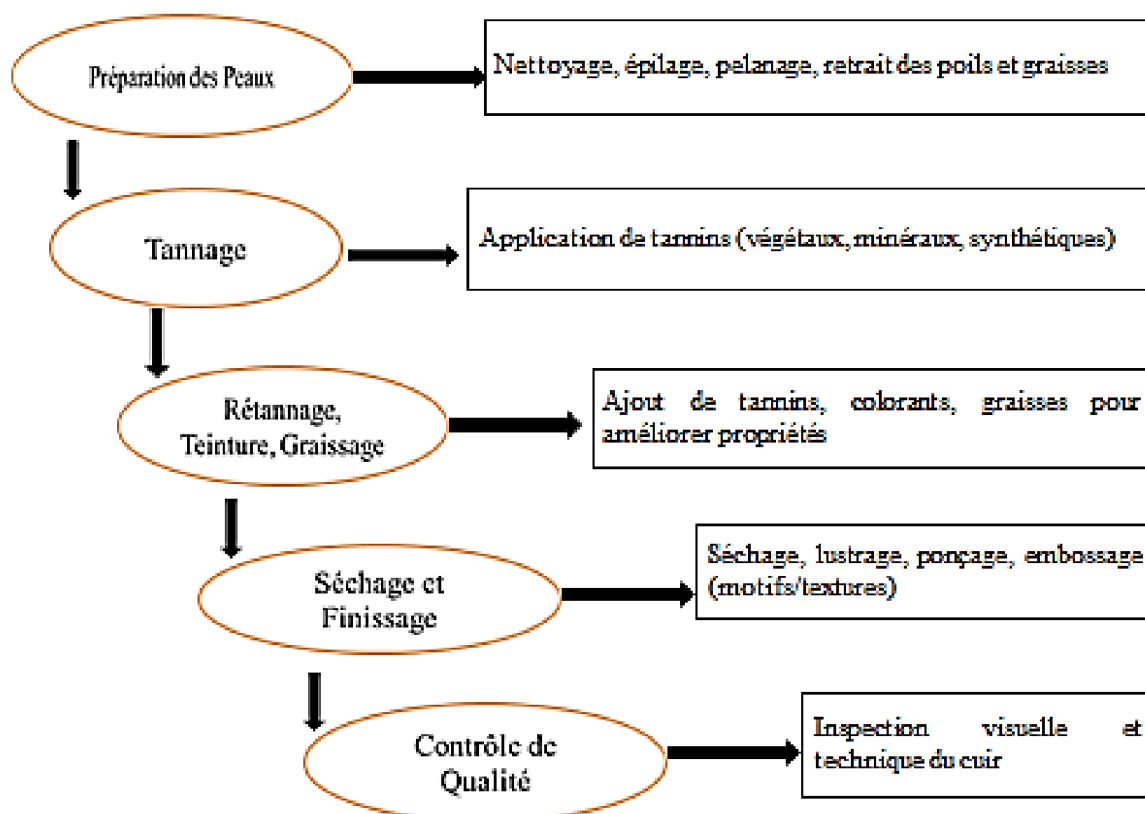


Figure I. 8. Les principales opérations du processus de production du cuir.

I.8.1. Le Travail de rivière

Le travail de rivière regroupe l'ensemble des opérations préliminaires visant à préparer la peau brute avant le tannage proprement dit. Ces traitements ont pour objectif d'éliminer toutes les parties non utilisées dans la transformation du cuir (poils, épiderme, tissus adipeux, etc.) et de conserver uniquement le derme, partie noble destinée à être transformée en cuir.

1. Trempe ou le reverdissage

Cette opération consiste à tremper les peaux dans pour :

- Réhydrater la peau/protéines afin que la peau retrouve son état d'avant conservation ;
- Elimination le sel à l'acide ajouté.

Les peaux sont traitées dans des cuves ou dans des appareils sous agitation (Foulon ou Coudreuse) remplis d'eau. Pour accélérer cette opération on ajoute au lot, des produits tels que l'enzymes, alcalis, acides faibles, ou en au besoin, de l'eau légèrement chaude à 20-25°C.

2. Epilage/Pelanage

Ces deux opérations se font généralement simultanément. L'épilage a pour but principal d'éliminer chimiquement la Kératine présente dans l'épiderme et les poils de la peau. Les produits chimiques utilisés sont la chaux et le sulfure de sodium Na_2S .

Le pelanage est une action chimique sur les fibres blanche (collagène) du derme provoquant une légère dégradation des fibres.

3. L'écharnage

Est une opération mécanique qui débarrasse les tissus sous-cutanés de la peau (graisses et restes de chairs), qui se fait dans des machines s'appelées « écharneuse ».

I.8.2. La Section Tannage

1. Déchaulage et Confitage

Le déchaulage est la première étape de préparation au tannage. Elle a un objectif d'éliminer la chaux résiduelle des peaux et d'amener les peaux dans un état optimal pour le confitage. Les produits utilisés dans cette opération le sulfate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, l'acide acétique, l'acide lactique, permettant d'éliminer le calcium qui relie les acides aminés du collagène et de minimiser le gonflement du derme. Le déchaulage et confitage réalisée dans un foulon.

2. Le Confitage est une action biochimique qui consiste à dégrader les fibres élastiques par des produits enzymatiques appelés « confits » et contribuant ainsi à augmenter la souplesse du cuir, ce qui lui donne une texture douce et souple.

3. Dégraissage

C'est une opération spécifique pour éliminer, sur les peaux de mouton, la matière grasse naturelle qui gêne la pénétration des produits de tannage et crée des difficultés au moment de la teinture et du nourrissage. Les produits chimiques utilisés sont des agents tensioactifs ou émulsifiants.

4. Picklage

Le picklage est la dernière opération de préparation au tannage. C'est l'étape acidifiant et déshydratant la peau à l'aide de l'acide sulfurique et du chlorure de sodium. Peut être utilisée pour différents buts : pour assurer la conservation de la peau et/ou pour préparer la peau au tannage au chrome.

5. Tannage

Le tannage est l'opération qui consiste à transformer une peau crue, raide et putrescible en deux matières souples et imputrescible : le cuir et la fourrure. C'est une opération chimique qui consiste à fixer des produits tannants sur les fibres de la peau. Ces produits pénètrent dans les pores de la peau, la rendent imputrescible. Les produits les plus utilisés pour le tannage sont: Chrome (sel de chrome, Alun, sulfate de chrome et potassium).

La technique de tannage la plus employée au monde est celle du tannage au chrome (environ 85%), mais une quantité appréciable de cuirs de tannage végétal est également fabriquée. De plus en plus de cuirs – souvent appelés “wet-white” – sont partiellement tannés ou prétannés avant d'être soumis à un tannage spécialisé.

La durée du processus chimique entre le début du déchaulage et la fin du tannage est généralement d'environ 15 heures.

I.9 Aspect chimique des différentes procédures

Les opérations de tannerie reposent fortement sur des traitements chimiques destinés à conférer au cuir ses propriétés fonctionnelles et mécaniques. Toutefois, ces procédés constituent également une source majeure de pollution environnementale, nécessitant la mise en place de stratégies de traitement adaptées, comme le montre ce travail. Pour comprendre l'origine de ces polluants et envisager des solutions ciblées, il est essentiel d'examiner les bases chimiques des principaux bains de traitement.

Ce chapitre se concentre sur les réactions fondamentales impliquées dans trois étapes critiques: l'épilage, le déchaulage et le tannage. Chacune de ces étapes mobilise des agents chimiques spécifiques et repose sur des principes distincts visant une modification précise de la structure cutanée. La compréhension de ces mécanismes est indispensable non seulement pour optimiser le procédé de fabrication du cuir, mais aussi pour relever les défis

environnementaux associés aux effluents de tannerie, comme nous le soulignerons dans ce travail.

I.9.1. Bain d'épilage-pelanage

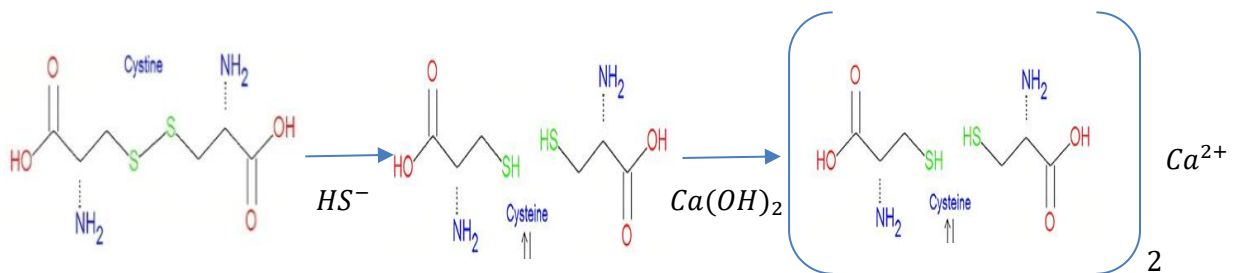
L'objectif chimique de l'opération d'épilage-pelanage est d'éliminer les poils de la peau en dégradant la structure kératinique à la racine. Pour ce faire, on utilise des solutions alcalines, notamment la chaux ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) et le sulfure de sodium (Na_2S), qui créent un environnement fortement basique. Les ions sulfure (S^{2-}) issus du Na_2S constituent les principaux agents actifs : ils attaquent les liaisons disulfures de la kératine, entraînant leur rupture et donc la dissolution du poil.

La peau doit sa structure principale au collagène, protéine fibreuse majoritaire, tandis que la kératine (également fibreuse) forme les poils, cheveux, ongles ou laine. Contrairement au collagène, la kératine se distingue par sa forte teneur en cystine, un acide aminé soufré absent du collagène. Ce caractère particulier est exploité lors de l'épilage : les ponts disulfures (CyS-S-Cy) de la cystine, responsables de la résistance et de l'insolubilité de la kératine, sont sensibles à l'action combinée des bases fortes et des agents réducteurs.

Le principe de l'épilage repose donc sur la dégradation chimique de ces liaisons disulfures. En milieu basique, la cystine réagit avec les ions sulfures (S^{2-} et HS^-) selon une réaction réductrice qui rompt ces ponts, permettant ainsi le retrait des poils.

Dans ce processus, la chaux joue un rôle essentiel. Elle augmente le pH de manière contrôlée et agit comme tampon, empêchant que le pH ne dépasse 12,6. Au-delà de 13, le risque d'hydrolyse du collagène devient important, ce qui altérerait irrémédiablement la qualité du cuir. Le Na_2S , utilisé conjointement, renforce l'action réductrice, tandis que la chaux protège la matrice collagénique contre une dégradation trop agressive.

C'est précisément la densité des ponts disulfures qui confère à la kératine sa résistance thermique et son insolubilité naturelle. L'action combinée de la chaux et du sulfure de sodium permet donc de cibler sélectivement la kératine, tout en préservant le collagène, selon la réaction suivante



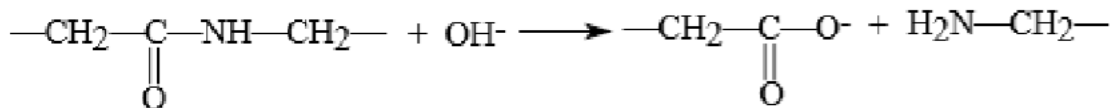
Dans les conditions où deux molécules de cystéine sont générées par réduction, leur interaction subséquente avec le $\text{Ca}(\text{OH})_2$ mène à la formation d'un sel de calcium à un pH élevé a quatre incidences principales suivantes

1. L'hydrolyse du groupe amide



La déamidation alcaline des résidus d'asparagine et de glutamine dans le collagène, qui les transforme en aspartate et glutamate, induit une augmentation des charges négatives et, par conséquent, un abaissement du pH isoélectrique du collagène de 7,4 à 5-6.

2. Hydrolyse des liaisons amides dans la structure des chaînes du collagène



On procède à l'élimination des protéines non collagéniques (albumines, globulines) de la peau. L'hydrolyse des liaisons peptidiques fragmente efficacement les protéines linéaires en petits peptides solubles, facilitant leur retrait. La structure hiérarchique robuste du collagène le rend, en revanche, nettement plus résistant à cette hydrolyse.

3. Saponification et émulsification des graisses

Cette étape consiste à saponifier les acides gras (les transformer en savons solubles) et à les émulsifier, c'est-à-dire à les disperser sous forme de fines gouttelettes dans l'eau, permettant ainsi leur retrait de la peau.

4. Gonflement osmotique et ses conséquences sur la structure

Le phénomène de gonflement osmotique de la peau provoque des altérations chimiques et physiques significatives dans la structure du réseau fibreux de collagène. L'ampleur et la nature de ce gonflement influencent directement la qualité du cuir fini.

I.9.2. Bain de déchaulage

Le déchaulage constitue une étape chimique essentielle du procédé de tannerie, dont l'objectif principal est d'éliminer la chaux résiduelle imprégnée dans les peaux lors des étapes précédentes. Au cours de l'hydratation, la chaux s'associe au collagène et à d'autres protéines cutanées, provoquant un durcissement et un gonflement du derme. Le rôle du déchaulage est donc de neutraliser ces effets en éliminant le calcium (Ca^{2+}), responsable de ces liaisons, afin de préparer la peau aux traitements ultérieurs.

Traditionnellement, cette opération fait appel à des sels d'ammonium, particulièrement le sulfate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, qui réagit avec l'hydroxyde de calcium $\text{Ca}(\text{OH})_2$ résiduel pour former du sulfate de calcium CaSO_4 , peu soluble et facilement éliminable. Cette neutralisation permet de réduire l'alcalinité excessive, protégeant ainsi la matrice collagénique. Cependant, l'usage des sels d'ammonium génère une pollution azotée importante : l'azote ammoniacal rejeté dans les eaux usées est particulièrement nocif pour les écosystèmes aquatiques, nécessitant des traitements coûteux pour respecter les normes environnementales.

Outre les sels d'ammonium, certains acides organiques sont utilisés dans le déchaulage. L'acide acétique (CH_3COOH) et l'acide lactique ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$) réagissent avec le calcium pour former des sels solubles, tels que l'acétate de calcium $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$, facilement éliminés dans le bain. Ces réactions facilitent la dégradation du calcium lié aux fibres et contribuent à réduire le gonflement du derme, améliorant ainsi la pénétration ultérieure des agents enzymatiques (confitage) et des tannants.

I.9.3. Bain de Tannage

Le tannage est un processus chimique qui transforme la peau brute en cuir résistant à l'eau, à la putréfaction et à la chaleur. Ce processus repose sur l'incorporation d'agents tannants dans la structure du derme, principalement en formant des liaisons irréversibles avec le collagène, la protéine principale de la peau. Cette stabilisation rend le collagène résistant à l'action de l'eau, des micro-organismes et des enzymes protéolytiques, tout en préservant la souplesse et la résistance mécanique du cuir (Khanbabaee & Van Ree, 2001) .

Le processus de tannage consomme une grande quantité de produits chimiques, dont une partie reste dans les effluents. Les agents de retannage (tanins naturels ou synthétiques) et de graissage sont particulièrement responsables de la charge polluante, notamment en termes de sels, de matières organiques et de toxicité. Les sels de chrome(III) peuvent être oxydés en

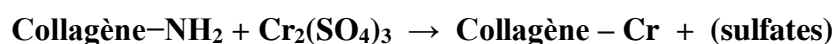
chrome(VI), un composé toxique et cancérigène, posant des défis environnementaux et sanitaires importants (Sun, Lee, & Lin, 2022) .

Principaux agents tannants (Morera, Bartolí, Rojas, & Cabeza, 2021)

Les agents de tannage les plus couramment utilisés sont le chrome, les tanins végétaux, ainsi que d'autres produits chimiques comme les sels de chrome, le sulfate de chrome ($\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$) et les tanins d'origine végétale (par exemple, l'extrait de chêne ou de mimosa). Le tannage au chrome, le plus courant, se déroule généralement dans une solution acide. Le sulfate de chrome est dissous dans de l'eau, formant des complexes solubles de chrome (III), qui sont ensuite pénétrés dans les fibres de collagène de la peau.

- Tannage minéral : Le sel de chrome(III) est l'agent le plus utilisé. Il forme des liaisons covalentes et des ponts entre les fibres de collagène, conférant au cuir une grande stabilité hydrothermale et une résistance accrue
- Tannage végétal : Utilise des tanins, polyphénols naturels extraits de plantes (chêne, châtaignier, etc.), qui se lient au collagène par des interactions hydrogène et hydrophobes, créant un réseau stabilisé.
- Tannage aux aldéhydes et huiles : Les aldéhydes (comme le formaldéhyde) réagissent avec les groupes aminés du collagène, tandis que certaines huiles insaturées polymérisent et stabilisent la structure protéique.
- Tannage synthétique : Utilise des agents organiques de synthèse (par exemple, des phénols sulfonés) qui imitent ou complètent l'action des tanins naturels

La réaction chimique de base impliquée dans le tannage au chrome peut être représentée comme suit :



Dans cette réaction, les groupes amine ($-\text{NH}_2$) du collagène réagissent avec les ions de chrome (Cr^{3+}) pour former des complexes stables, qui assurent une liaison chimique robuste entre les fibres de collagène et les ions de chrome. Ces complexes réduisent la solubilité du collagène, ce qui empêche la dégradation de la peau par des agents biologiques ou par l'action de l'eau.

Le tannage au chrome entraîne également une modification de la structure des fibres de collagène, rendant la peau plus dense et moins susceptible aux attaques enzymatiques et microbiologiques. Cela confère au cuir une grande résistance, une meilleure flexibilité et une

capacité à maintenir ses propriétés sur une longue période. En parallèle, le processus réduit la porosité de la peau, augmentant ainsi sa résistance à l'humidité et à l'usure.

Le tannage végétal, quant à lui, repose sur des tanins extraits de plantes, principalement de l'écorce, des racines ou des feuilles de certains arbres comme le chêne ou le mimosa. Les tanins, qui sont des polyphénols, réagissent avec les protéines du collagène pour former des liaisons covalentes. Ce tannage est généralement plus long et donne un cuir plus rigide et plus naturel, mais également plus respectueux de l'environnement. La réaction chimique du tannage végétal implique les groupes hydroxyles (-OH) des tanins qui se lient aux groupes amine du collagène : $\text{Collagène-NH}_2 + \text{Tanin} \rightarrow \text{Collagène-Tanin}$

I.10. Caractéristiques générales des eaux résiduaires des différents bains

La génération des déchets dans l'industrie de la tannerie-mégisserie est un aspect crucial à comprendre en raison de l'impact environnemental significatif qu'ils peuvent engendrer. Ces déchets sont produits à chaque étape du processus de transformation des peaux en cuir et peuvent être classés en deux catégories principales : déchets solides et effluents liquides.

Déchets Solides

A. Déchets de préparation des peaux

- Poils et épiderme : Retirés lors de l'épilage/chausage. Ils représentent une biomasse organique importante.
- Chair et tissus sous-cutanés (écharnage): Constitués de protéines et de graisses.
- Chutes de cuir brut : Morceaux de peau non utilisables.
- Déchets de salage : Sel mélangé à des impuretés organiques.

B. Déchets du tannage

- Chutes de cuir tanné (Wet-Blue ou autre): Morceaux de cuir non utilisés après l'étape de tannage.
- Boues de tannage : Peuvent contenir des agents tannants non fixés, notamment des sels de chrome.

C. Déchets du corroyage et du finissage

- Chutes de cuir fini : Morceaux de cuir non utilisés après les étapes de teinture, graissage et finissage.
- Résidus de produits chimiques : Conteneurs vides, boues de pigments, résidus de solvants (bien que leur utilisation soit de plus en plus limitée).
- Poussières de ponçage du cuir.

D. Déchets d'emballage : Sacs, cartons, plastiques utilisés pour les produits chimiques et les cuirs.

Effluents Liquides (Eaux Résiduaires)

Chaque étape du processus génère des effluents liquides avec des caractéristiques spécifiques.

Eaux de trempage : Contiennent des matières organiques solubles (protéines, albumines), des sels de conservation, des saletés et du sang.

Eaux d'épilage/chaulage : Très alcalines, riches en sulfures, chaux, poils dissous, protéines dégradées et graisses saponifiées. C'est l'un des effluents les plus polluants.

Eaux de déchaulage et de picklage: Acides, contenant des sels d'ammonium, des chlorures et des sulfates.

Eaux de tannage : Contiennent les agents tannants (sels de chrome, tanins végétaux, synthans) non fixés, des acides et des sels. La présence de chrome est une préoccupation environnementale majeure.

Eaux de retannage, teinture et graissage : Contiennent une variété de produits chimiques organiques (colorants, agents de retannage, huiles, graisses, tensioactifs) et potentiellement des métaux.

Eaux de finissage : Peuvent contenir des résines, des pigments et des solvants (bien que leur utilisation soit réduite).

Les quantités de déchets générés sont importantes et varient en fonction de la taille de la tannerie, des technologies utilisées et du type de cuir produit. Les caractéristiques générales des effluents incluent une forte demande chimique en oxygène (DCO) et biochimique en oxygène (DBO₅), une salinité élevée, des concentrations importantes de matières en suspension (MES), une coloration intense et des pH extrêmes (très alcalin ou acide selon l'étape).

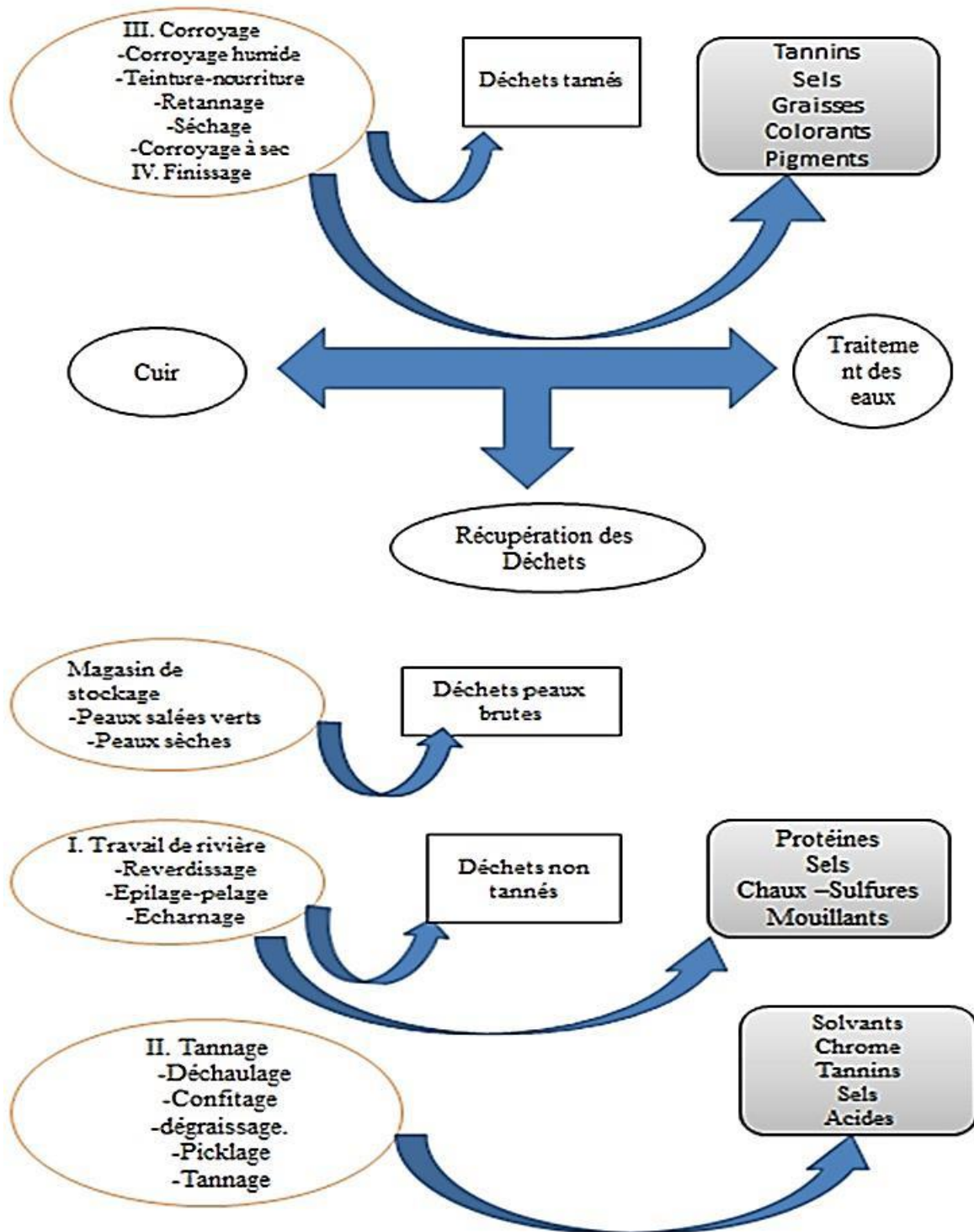


Figure I. 9. Génération des déchets de tannerie-mégisserie. (Recensement des rejets liquides et solides à chaque étape de la fabrication).

Conclusion

À travers l'étude détaillée de la tannerie, il apparaît clairement que cette industrie, bien que traditionnelle, reste un pilier économique, culturel et technologique essentiel à l'échelle mondiale. De la transformation complexe de la peau brute en cuir jusqu'à son intégration dans les circuits de la mode, de l'artisanat et de l'exportation, le secteur mobilise un savoir-faire ancestral tout en s'ouvrant à l'innovation durable pour répondre aux enjeux environnementaux actuels.

L'exemple de l'Algérie, et plus particulièrement de l'unité MEGA/Batna, illustre à la fois les potentialités industrielles locales et les défis à surmonter pour redynamiser ce domaine stratégique. Les efforts en matière de modernisation, de valorisation de la matière première nationale et de maîtrise des impacts environnementaux témoignent d'une volonté de rendre cette filière plus compétitive et responsable. En somme, la tannerie ne se limite pas à un simple processus de fabrication : elle incarne un équilibre entre tradition et modernité, entre patrimoine et innovation, jouant un rôle clé dans la construction d'une économie circulaire et durable.

Cependant, la forte concentration de tanneries dans certaines zones soulève des préoccupations environnementales et sanitaires majeures, étant donné que la production de cuir est fréquemment associée à la génération de quantités considérables de déchets dangereux. Bien que des initiatives de réglementation et d'atténuation des effets environnementaux des tanneries soient en cours, des mesures supplémentaires s'avèrent indispensables pour relever ce défi persistant.

Ce chapitre a permis de présenter les généralités de l'industrie du cuir, en exposant les définitions essentielles, les différentes étapes de la transformation de la peau animale en cuir, ainsi que l'aspect chimique de chacune de ces phases. Nous avons ainsi détaillé des processus complexes, allant de l'épilage au tannage, tout en mettant en évidence les réactions chimiques qui interviennent lors de ces opérations. Ces étapes sont cruciales pour garantir la qualité et la durabilité du cuir, matériau aux propriétés esthétiques et fonctionnelles remarquables.

Cependant, bien que l'industrie du cuir soit essentielle sur le plan économique, elle engendre également des effets environnementaux notables. En effet, les procédés chimiques utilisés dans le traitement des peaux génèrent une quantité significative de déchets et d'effluents polluants. Le chapitre suivant sera dédié à une analyse détaillée de ces effluents, en étudiant leur composition chimique, leur impact sur l'environnement.

Chapitre :II

La Tannerie et l'environnement

Introduction

Les effluents générés par les tanneries présentent une composition chimique complexe et hétérogène, étroitement liée aux procédés mis en œuvre lors des différentes étapes de transformation. Ils se caractérisent généralement par une forte charge organique issue des peaux, des graisses et des protéines, ainsi que par la présence de divers agents chimiques utilisés dans le processus de tannage, tels que les sels de chrome, les composés sulfureux et les tanins. Ils peuvent causer la dégradation de la qualité de l'eau, affectant la faune et la flore aquatiques. La présence de chrome et d'autres produits chimiques toxiques peut entraîner une bioaccumulation dans la chaîne alimentaire, posant des risques pour la santé des organismes aquatiques et humains (Cusson, Archambault, Lemarchand, Verreault, & Pelletier, 2017). De plus, la forte demande biochimique en oxygène (DBO) de ces effluents peut entraîner une eutrophisation des corps d'eau, conduisant à des zones mortes où la vie aquatique ne peut pas survivre (Costa, Souza, Teixeira, Nabout, & Carneiro, 2018).

II.1. La toxicité des sulfures

Il est courant de trouver le soufre dans l'environnement sous différentes formes, telles que le sulfure d'hydrogène, le dioxyde de soufre, et d'autres composés soufrés. Ces substances peuvent être générées au cours de divers processus industriels et naturels, dont certains peuvent avoir des conséquences néfastes. Souvent, ces composés soufrés indésirables se forment lorsqu'une substance qui n'est pas naturellement présente est introduite dans l'environnement, provoquant ainsi des réactions chimiques. Ces liaisons soufrées sont particulièrement problématiques en raison de leur mauvaise odeur et de leur toxicité fréquente, ce qui les rend nuisibles à la santé et à l'écosystème.

II.1.1. Effet sur la santé de l'Homme

Le soufre est capable de générer plusieurs gaz dangereux aux conséquences toxiques néfastes pour la santé. Parmi eux, le dioxyde de soufre (SO₂), un gaz toxique, réagit chimiquement avec l'ammoniac pour former des particules fines de sulfate d'ammonium.

L'Agence National de sécurité Sanitaire de l'Alimentation de l'environnement et du travail (L'ANSES) indique que ces nitrates et sulfates d'ammonium, en tant que particules fines, ont un impact délétère sur la santé cardiovasculaire et majorent le risque de mortalité globale. À plus long terme, ils affectent également la santé périnatale.

Le sulfure d'hydrogène (H₂S) représente un danger extrême et peut s'avérer mortel. Il provoque une irritation intense du nez et de la gorge. À des concentrations élevées, il peut entraîner une accumulation de liquide dans les poumons, potentiellement fatale, ainsi que des symptômes tels que la toux, la difficulté à respirer (dyspnée), des problèmes respiratoires et

une sensation d'oppression thoracique. Une exposition importante peut aussi conduire à des maladies chroniques comme l'asthme ; les cas de survie après une intoxication aiguë par ce gaz sont exceptionnels.

De manière générale, les substances contenant du soufre peuvent avoir les effets suivants sur la santé :

- Troubles neurologiques et altérations comportementales
- Interruption de la circulation sanguine
- Affections cardiaques, visuelles et dermatologiques
- Dysfonctionnements reproductifs, hépatiques et rénaux
- Lésions du système immunitaire
- Troubles gastro-intestinaux
- Déficiences auditives
- Perturbations du métabolisme hormonal
- Risque d'infarctus et d'embolie pulmonaire

II.1.2. Effet sur l'environnement

En ce qui concerne l'atmosphère, on peut classer le dioxyde de soufre comme une cause majeure de la formation des pluies acides qui représente l'un des phénomènes de pollution les plus importants et les plus dangereux dont souffre actuellement le monde et qui sont particulièrement néfastes pour la biodiversité et altèrent les constructions, affectent aussi l'atmosphère, la végétation et la densité humaine et animale.

Sans oublier l'effet négatif des particules fines de sulfate d'ammonium formées par la réaction chimique de dioxyde de soufre avec l'ammoniac qui ont également un impact indirect sur la santé environnementale elles aussi ont un impact important sur le changement climatique, via notamment leurs interactions avec la formation des nuages.

D'autre part le soufre constitue un véritable risque pour la vie aquatique, car il cause de sérieux problèmes d'odeurs, d'anaérobiose et de corrosion dans le réseau d'assainissement. Aussi, la présence des sulfures dans les eaux résiduaires peut subir une chute de pH, soit par contact avec un acide ou par effet des bactéries sulfato- réductrices et le résultat c'est la formation de H_2S et de HS^- en combinant avec l'ion H^+ .

II.1.3. Effet sur les plantes et le sol

Bien que le soufre soit un élément omniprésent dans l'environnement et indispensable à la croissance des plantes, des concentrations excessives ont des conséquences délétères sur la végétation. Un surplus de soufre peut ainsi endommager le système racinaire et le feuillage des plantes, provoquer un amincissement de leur couronne, entraîner des déformations

structurelles et réduire leur croissance globale. Lorsque la quantité de soufre dans le sol est trop élevée, cela peut provoquer le déplacement de cations alcalins (tels que K^+ , Na^+ , Ca^{2+} et Mg^{2+}) hors du complexe de sorption. Ce processus conduit à une acidification du sol et à une augmentation de la mobilité de certains oligo-éléments, dont certains peuvent devenir toxiques à faible pH. Dans les écosystèmes soumis à des apports accrus de soufre (par exemple, via les dépôts atmosphériques acides), on observe une diminution de l'activité microbienne du sol. Cette altération perturbe ensuite les cycles biogéochimiques essentiels et la disponibilité des nutriments minéraux pour les plantes.

Par ailleurs, les rejets industriels riches en sulfures représentent un danger majeur pour les sols. Le sol a la capacité d'adsorber le sulfure d'hydrogène (H_2S) présent dans l'atmosphère ou issu de déchets, ce qui peut gravement l'endommager et, par conséquent, entraîner une baisse de la production agricole.

II.1.4. Le devenir du sulfure dans l'environnement

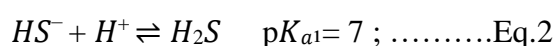
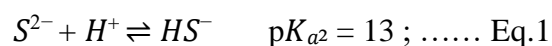
Le soufre se transforme et existe sous diverses formes dans l'environnement (H_2S , Na_2S , $Na_2S_2O_3$, etc.). Certains de ces composés, très solubles dans l'eau, peuvent provenir des rejets industriels et se dissocier en ions dans les milieux aquatiques, rejoignant le cycle naturel du soufre. La formation de sulfure d'hydrogène (H_2S) à partir de ces ions dépend du pH de l'eau.

Le sulfure d'hydrogène (H_2S) est un gaz atmosphérique dont la majeure partie (60 à 90 %) est d'origine naturelle (volcans, sources sulfureuses). Cependant, il peut également être détecté dans l'eau (puits, robinet avec une odeur caractéristique) à proximité d'industries comme les usines de pâtes tanneries et papiers ou les raffineries de pétrole. Ces usines industrielles sont une source d'émissions de H_2S dans l'air et l'eau. Pour contrôler ces rejets, les autorités mesurent et réglementent le Soufre Réduit Total (SRT), qui inclut le H_2S et d'autres composés soufrés volatils (Weaver, Billett, & perspectives, 2019).

II.1.5. L'Aspect chimique des sulfures

Caractère Acido-basique des sulfures

- En solution aqueuse, les sels des sulfures ont une grande solubilité et possèdent un caractère acido-basique, qui les permet de dissocier en ions sulfure qui réagissent avec les ions hydrogène de l'eau pour former l'ion hydrosulfure (HS^-) ou le sulfure d'hydrogène.
- L'ion sulfure est considéré comme une base avec la diminution du pH, S^{2-} a tendance à disparaître pour former HS^- , puis H_2S , ça dépend du pH du milieu.



Utilisant les calculs des pourcentages des différentes formes de sulfures en fonction du pH, comme détaillé en Annexe II, il est possible de tracer le diagramme de répartition des espèces de sulfure en fonction du pH.

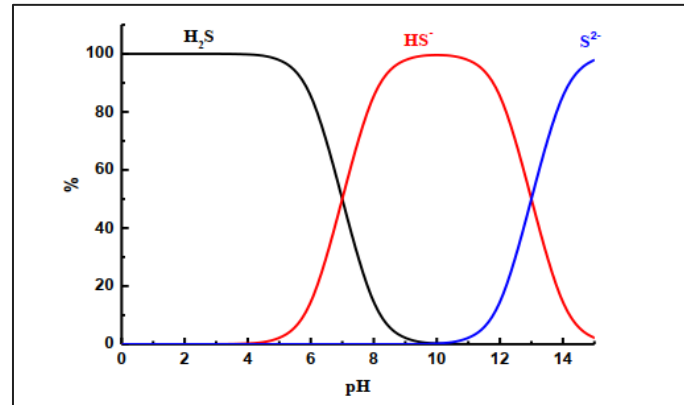


Figure II. 1. Diagramme de répartition des espèces des sulfures en fonction du pH à 25°C

Interprétation du diagramme :

- $\text{pH} < \text{pKa}_1 - 1$, l'espèce prédominante est H_2S dissous.
- $\text{pH} = \text{pKa}_2$, le milieu se compose de 50% du H_2S dissous et 50% des ions HS^-
- $\text{pH} = (\text{pKa}_1 + \text{pKa}_2) / 2$, la solution est essentiellement contient HS^-
- $\text{pH} = \text{pKa}_2$, la solution comporte 50% des ions HS^- et 50% des ions S^{2-} .
- $\text{pH} > \text{pKa}_2 + 1$, la composition est essentiellement contient du S^{2-}

Caractère oxydoréduction :

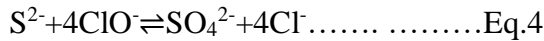
La température, le pH et la force ionique ont une influence sur l'oxydation du sulfure d'hydrogène où le taux d'oxydation du sulfure d'hydrogène augmentait avec la température et le pH. L'oxydation des solutions des sulfures peut se produire à l'air et à un pH alcalin, des composés oxygénés du soufre se forment. Dans un environnement acide, l'oxydation quantitative des sulfures par l'iode permet de produire du soufre, puis l'ion persulfate. En milieu plus simple, les oxydants énergiques tels que MnO_4^- , Cl_2 , Br_2 ... produisent directement des ions sulfate (Sabrina Tamersit, Bouhidel, & Zidani, 2018).

▪ Oxydation par chlore :

La réaction d'oxydation du sulfure par le chlore est rapide, le pouvoir oxydant de ce gaz est directement attribué aux ions sulfates (Ammou-Chokroum, 1979)

Les sulfures se transforment en thiosulfate, sulfite et sulfate dans les eaux bien aérées. Cette réaction est extrêmement lente et peut être accélérée en utilisant un catalyseur (Sabrina Tamersit & Bouhidel, 2020)

Le chlore utilisé pour oxyder les H₂S se présente sous différentes formes, que ce soit sous forme de chlore gazeux, ou sous forme d'hypochlorite ou de chlorite de sodium (réactions 3 et 4).



Selon les réactions précédentes, la quantité théorique de chlore consommée est de 4 moles de Cl₂ par mole d'H₂S. En pratique, il est possible d'atteindre un taux d'élimination supérieur à 99,8% et d'obtenir une transformation quasi-totale en sulfate.

▪ **Oxydation par l'ozone :**

L'ozone (O₃) est un oxydant très puissant, toujours fabriquée sur place, dilué dans un gaz contenant de l'oxygène (air ou oxygène pur) (Prombud, Wisassakwichai, Anusurain, & Methavithit, 2024)

En milieu aqueux, H₂S est principalement oxydé par l'ozone sous forme de sulfate, avec un pH compris entre 9 et 11, avec des consommations d'ozone varient entre 0,8 et 3 moles d'oxydant par mole d'H₂S.

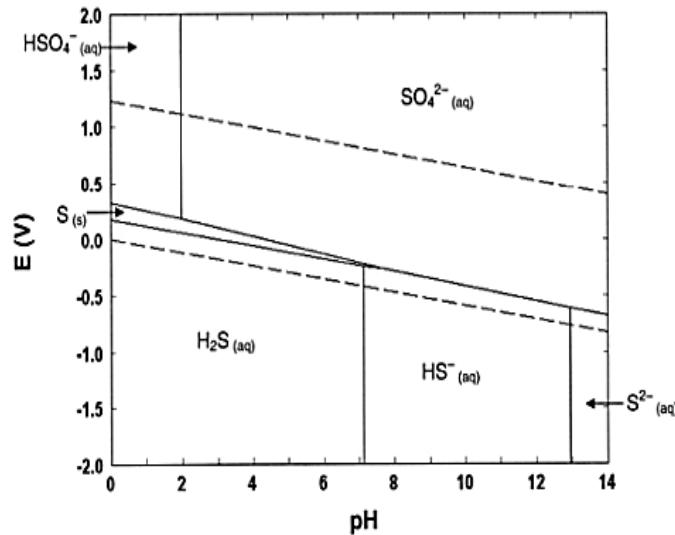
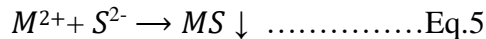


Figure II. 2. Diagramme de Pourbaix des sulfures, tracé à 25°C pour une concentration d'espèces dissoutes 0.1M

Précipitation

La précipitation des sulfures est un processus chimique qui implique la formation d'un solide insoluble à partir de la réaction entre des ions métalliques et des ions sulfures dans une solution. Cette réaction est couramment utilisée dans le traitement de l'eau pour précipiter et éliminer certains métaux dissous, cette technique est une propriété qui caractérise les sulfures avec presque tous les métaux lourds (FeS, NiS, CoS, ZnS, CdS, PbS, CuS).

L'ion sulfure précipite rapidement (pK_s élevé) selon la réaction suivante :



Le K_s est le produit de solubilité des sulfures métalliques :

$$K_s = [S^{2-}] [M]^{2+} \dots\dots\dots \text{Eq.6}$$

Ce type de réactions est applicable à des cations tels que : Cd^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Pb^{2+} ...etc.

Voici quelques exemples de réactions de précipitation des sulfures avec des métaux, présentés dans le tableau 1 ci-dessous :

Tableau II. 1. Les valeurs des pK_s des différents sulfures métalliques.

Sulfures métalliques	pK_s	Concentration résiduelles (mol/L)	Couleur
<i>Ag₂S</i>	49.2	2.51×10^{-17}	Noir
CdS	26.0	1.00×10^{-13}	Jaune-brun
CoS	20.4 (α)	6.31×10^{-11}	Noir
	24.7 (β)	4.47×10^{-13}	
<i>Cu₂S</i>	48.1	5.83×10^{-17}	Gris
CuS	35.4	1.99×10^{-18}	Bleu
FeS	16.4	6.31×10^{-9}	Noir
<i>Fe₂S₃</i>	85.0	3.92×10^{-18}	Noir
<i>Hg₂S</i>	47.0	1.36×10^{-16}	Noir
	51.8 (α)	1.26×10^{-26}	Noir
<i>HgS</i>	52.7 (β)	4.47×10^{-27}	Rouge
MnS	11.6 (α)	1.58×10^{-6}	Rose
	12.6 (β)	5.01×10^{-7}	Vert
NiS	18.5 (α)	5.62×10^{-10}	Noir
	24.0 (β)	1.00×10^{-12}	
	25.7 (γ)	1.41×10^{-13}	

PbS	27.9	1.12×10^{-14}	Brun- Noir
-----	------	------------------------	------------

Ces réactions de précipitation de sulfures métalliques sont des processus courants en chimie et (sont utilisées dans divers domaines tels que le traitement des eaux, aussi la précipitation par sulfures est une alternative efficace au traitement par hydroxydes pour la purification des solutions par l'élimination les métaux lourds, offrant des avantages tels qu'une meilleure densité précipitée et des boues de meilleure qualité et d'autres applications industrielles et environnementales.

La précipitation des sulfures métalliques est caractérisée aussi par la sélectivité et la stabilité. Sur la base de ces pK_s les diagrammes regroupant les courbes de solubilité conditionnelle de différents sulfures métalliques est représenté sur Figure II.4.

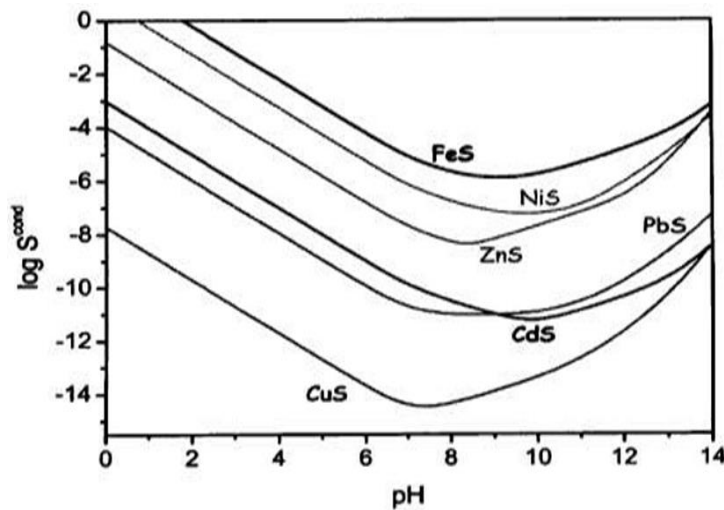


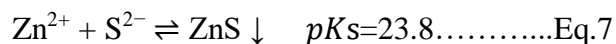
Figure II. 3. Solubilité conditionnelle de différents sulfures métalliques.

A travers le diagramme ci-dessus il est clair que les sulfures de zinc possèdent une grande stabilité, en comparant avec les sulfures de fer. Le cout réduit du zinc devant celui du fer représente un autre avantage de notre choix de faire précipiter les sulfures par le Zinc.

Précipitation Sulfure/Zinc

Le zinc est l'un des métaux lourds les moins toxiques. Il présente des avantages notables lorsqu'il réagit avec des sulfures, car le précipité ZnS (de couleur blanche) possède des caractéristiques intéressantes, telles qu'une faible solubilité, une excellente capacité de coagulation, de décantation et de séparation, ce qui facilite son éventuelle réutilisation.

La précipitation du sulfure de zinc s'effectue par la réaction suivante :



Avec K_s est le produit de solubilité :

$$K_s = |Zn^{2+}| |S^{2-}| \dots \dots \dots Eq.8$$

La morphologie des grains de sulfure de zinc dépend des conditions opératoires : vitesse d'agitation, concentrations initiales en réactifs, pH et température. Le pH est le paramètre qui conduit à la plus grande variabilité morphologique.

II.2. La toxicité de l'ammonium

Après avoir abordé le cycle et les impacts de certains composés soufrés dans l'environnement, il est pertinent d'examiner un autre élément dont la présence et les transformations chimiques revêtent une importance capitale : l'ammonium. Largement présent dans les écosystèmes naturels et anthropisés, l'ammonium, sous ses différentes formes, peut présenter des risques toxicologiques pour la santé humaine et l'environnement lorsque ses concentrations dépassent certains seuils.

II.2.1. Effets sur la santé de l'Homme

L'ion ammonium (NH_4^+) n'est pas considéré comme hautement toxique, et ses effets directs sur la santé demeurent relativement peu documentés. On le rencontre couramment sous la forme de chlorure d'ammonium (NH_4Cl), une substance qui n'est généralement pas jugée véritablement dangereuse pour la santé. Néanmoins, une exposition peut entraîner divers symptômes :

- En cas d'inhalation, des toux peuvent survenir. Il est conseillé de prendre l'air frais, de se reposer et de consulter un médecin.
- Le contact avec la peau ou les yeux peut provoquer des rougeurs. Dans ce cas, il faut rincer abondamment à l'eau.
- L'ingestion peut causer des nausées, des maux de gorge et des vomissements. Il convient alors de boire beaucoup d'eau et de consulter un médecin.

II.2.2. Effets sur l'environnement

Dans les milieux naturels, un excès d'ammonium affecte les plantes en créant un déséquilibre nutritionnel et en augmentant leur sensibilité aux facteurs de stress secondaires. Selon les propriétés physico-chimiques spécifiques des sols et des eaux concernées, cela peut soit entraîner un enrichissement excessif en azote, soit provoquer une acidification qui, dans les cas les plus graves, peut mener à la disparition de la faune et de la flore locales.

Il est établi qu'une concentration excessive d'ammonium peut nuire aux écosystèmes naturels (Gnanamani & Kavitha, 2015). L'ammonium est principalement libéré dans l'environnement par les activités municipales et industrielles.

De ce fait, il constitue un excellent indicateur de la pollution de l'eau résultant de rejets organiques d'origine agricole, domestique ou industrielle. La norme de l'Union Européenne

autorise une concentration maximale de 0,5 mg/l d'ammonium dans l'eau potable. Dans ce contexte, il est pertinent de s'interroger sur les impacts réels de cette substance sur la santé humaine et sur l'environnement.

Dans les réseaux de distribution d'eau, il est susceptible de provoquer la corrosion des canalisations, de favoriser le développement de bactéries (phénomène de reviviscence bactérienne), de diminuer l'efficacité de la désinfection au chlore et de contribuer à l'apparition de micro-organismes responsables de saveurs et odeurs désagréables dans l'eau.

Dans les milieux naturels, l'ammonium affecte les plantes en perturbant leur équilibre nutritionnel et en les rendant plus vulnérables à d'autres facteurs de stress. En fonction des spécificités physico-chimiques du sol et de l'eau, un excès d'ammonium peut soit entraîner une sur-fertilisation en azote, soit provoquer une acidification, pouvant, dans les cas extrêmes, mener à la disparition complète de la faune et de la flore aquatiques et terrestres associées.

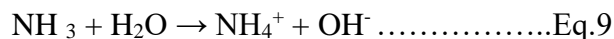
Un impact environnemental majeur de l'excès d'ammonium est le phénomène d'eutrophisation. L'eutrophisation se caractérise par une prolifération excessive des algues, souvent appelée "fleur d'eau" ou "bloom algal". Cette croissance démesurée a plusieurs conséquences néfastes, notamment une augmentation des coûts de traitement de l'eau, une réduction drastique de la teneur en oxygène dissous dans l'eau (anoxie ou hypoxie), et une dégradation de la qualité de l'eau qui limite son utilisation à des fins récréatives (Dodds et al., 2009).

II.2.3. L'Aspect chimique d'ammonium

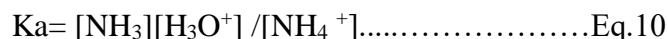
L'ion ammonium a un poids moléculaire de 18, 039 g / mol et une solubilité de 10,2 / ml d'eau.

Caractère Acido-basique d'ammonium :

L'ion ammonium (NH_4^+) possède un caractère acide faible. Pour comprendre cela, il est essentiel de considérer sa formation et sa capacité à réagir avec l'eau. Lors de la dissolution de l'ammoniac dans l'eau, l'ion ammonium se forme en fonction de la réaction :



Cela augmente le pH du milieu. L'ion ammonium a un pK de 9,25 selon l'équation suivant ;



En calculant les pourcentages des différentes formes d'ammonium en fonction du pH, il est possible de tracer le diagramme de répartition des espèces d'ammonium en fonction du pH.

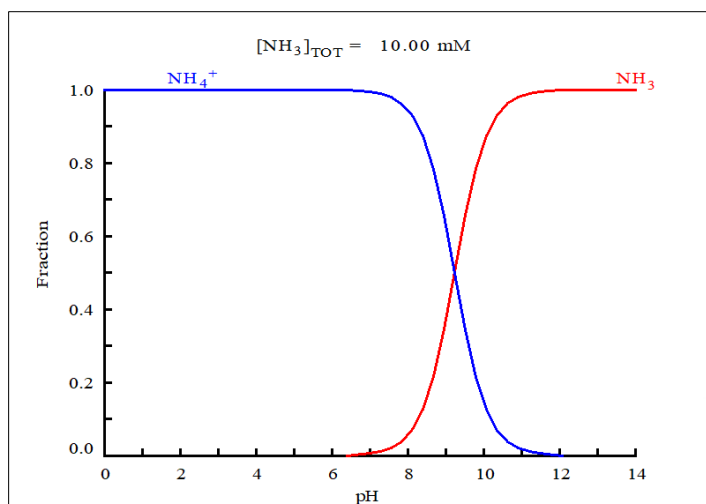


Figure II. 4. Tracé du diagramme de répartition des espèces d'ammonium en fonction du pH à 25°C utilisant le logiciel HYDRA -MEDUSA.

II.3. La toxicologie de Chrome

Le chrome (Cr) présente cette dualité être à la fois considéré comme un nutriment essentiel et un risque pour la santé car il existe sous plusieurs états d'oxydation distincts ; Le Chrome à l'état d'oxydation +6, noté Cr(VI), est reconnu comme nocif, même à de faibles concentrations. En revanche, le Chrome à l'état d'oxydation +3, noté Cr(III), est jugé essentiel pour la bonne santé lorsqu'il est présent en petites quantités.

II.3.1. Effets sur la santé de l'Homme

Le Cr(III) trivalent est approximativement 300 fois moins toxique que le Cr(VI). Cette toxicité moindre s'explique notamment par le fait que le Cr(III) pénètre difficilement les membranes cellulaires. Cependant, même le Cr(III), lorsqu'il est présent en excès, peut contribuer à des réactions allergiques cutanées et potentiellement être impliqué dans l'apparition de cancers. Quant au chrome hexavalent (Cr(VI)), en raison de sa solubilité et de sa mobilité dans l'environnement, il interagit aisément avec de nombreux organismes aquatiques et terrestres, y compris l'Homme (Samaké, 2008) Chez l'homme, la toxicité du chrome est influencée par plusieurs facteurs : la forme chimique du composé, son état d'oxydation et la voie par laquelle l'exposition a lieu. Les recherches indiquent que la forme trivalente du chrome (Cr(III)) présente une toxicité très faible, voire inexistante. En revanche, les composés de chrome hexavalent (Cr(VI)) sont reconnus comme cancérigènes pour l'homme en cas d'inhalation.

Les effets d'une intoxication aiguë au chrome hexavalent incluent une irritation marquée de la peau et des muqueuses (oculaires, respiratoires et digestives). Une exposition cutanée répétée peut entraîner des ulcérations, tandis que l'inhalation est associée à des lésions des

voies respiratoires (telles que rhinite, laryngite, pharyngite et bronchites). Des cas d'asthme et de troubles rénaux (tubulopathies) ont également été rapportés. L'exposition aux dérivés du chrome VI est considérée comme un facteur de risque de développement de cancers bronchiques. Il est à noter que les effets sur la reproduction ne sont pas documentés. Des effets cardiovasculaires ont par ailleurs été observés chez des travailleurs exposés professionnellement au dichromate de potassium (Samaké, 2008).

II.3.2. Effets sur l'environnement

Bien que le chrome ne soit généralement pas considéré comme essentiel pour la croissance des plantes ou des micro-organismes, avec certaines exceptions notables comme des plantes halophytes ou *Taraxacum officinale* résistant à de fortes concentrations, sa toxicité peut néanmoins affecter le règne végétal dans les systèmes non contaminés.

La capacité du chrome à migrer dans l'environnement est complexe à anticiper, car elle dépend d'une multitude de facteurs tels que sa forme chimique initiale, les propriétés du sol (perméabilité, porosité, pH, composition minéralogique, teneur en matière organique), ainsi que la température et l'activité biologique locale. Dans les sédiments aquatiques, la redissolution des hydroxydes de chrome trivalent (Cr(III)) est très limitée, leur oxydation ne se produisant pas aisément en milieu naturel. Cependant, dans les sols humides, une élévation du pH peut favoriser l'oxydation du Cr(III) vers la forme hexavalente (Cr(VI)). Dans l'eau, la toxicité des composés de chrome est influencée par la température, le pH, leur solubilité, la dureté de l'eau et la présence d'organismes vivants. Le Cr(III) peut s'oxyder en Cr(VI) en présence de peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) dans les eaux de surface, souvent produit par des réactions photochimiques.

Concernant l'air, l'incinération de déchets solides contenant du chrome issu de diverses industries constitue une source significative de pollution atmosphérique. Contrairement aux formes Cr(III) et Cr(0) qui restent stables dans l'atmosphère, le chrome hexavalent (Cr(VI)) est réactif et peut interagir avec les particules de poussière ou d'autres polluants. Le transport des particules de chrome dans l'air est déterminé par leur taille et leur densité. Les particules de petite taille (moins de 10 µm de diamètre aérodynamique) peuvent rester en suspension pendant de longues périodes et être transportées sur de grandes distances, rendant la dimension particulaire un paramètre clé de leurs effets biologiques sur l'environnement. Ces fines particules peuvent atteindre les alvéoles pulmonaires et d'autres organes, faisant de la voie respiratoire une voie d'exposition potentiellement très efficace.

II.3.3. L'Aspect chimique de chrome

Les espèces de Cr trivalentes sont généralement considérées comme non labiles car le déplacement du ligand est lent (heures à jours à température ambiante) par rapport à la plupart des autres ions métalliques (sec à température ambiante). Cette inertie cinétique permet d'isoler de nombreuses espèces complexes de Cr(III) stables en solution.

Caractère Acido-basique de chrome

La spéciation du chrome trivalent dépend de plusieurs paramètres comme le pH, leur concentration et la disponibilité en ligand (Samaké, 2008).

L'ion chromique Cr^{3+} s'hydrolyse très facilement pour former principalement plusieurs espèces (Amel, 2017) (Guerdouh, 2017) comme illustré dans la figure II.5. Ces espèces ont des valeurs de pKa, qui sont présentées dans le tableau suivant :

Les pka des différentes espèces de chrome

La réaction	pKa
$\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{S}) + 3\text{H}^+ \rightarrow \text{Cr}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$	11.83
$\text{Cr}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_2^+ + \text{H}^+$	3.85
$\text{Cr}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_2^+ + 2\text{H}^+$	10.06
$\text{Cr}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+$	18.7
$\text{Cr}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_4^- + 4\text{H}^+$	27.87
$3\text{Cr}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_4^{5+} + 4\text{H}^+$	8.4

On peut également représenter ces différentes espèces à travers le graphe suivant :

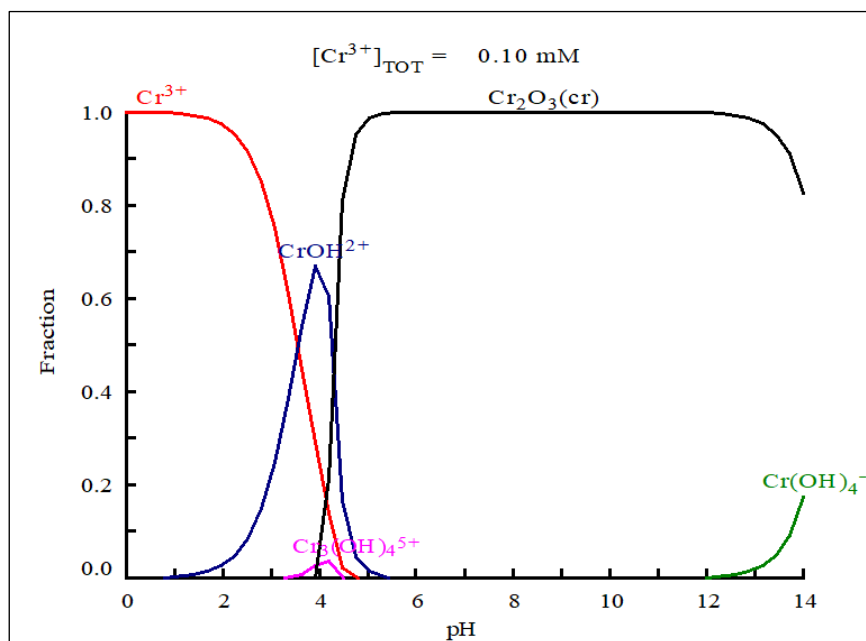


Figure II. 5. Digramme de spéciation chrome trivalent en solution aqueuse

Réactions d'oxydoréduction

L'oxydation de Cr(III) en Cr(VI) est très lente dans les conditions normales, à cause de potentiel redox de Cr(VI) est plus élevé que celui du Cr(III). Dans le milieu alcalin, l'oxydation par MgO_2 peut convertir le chrome trivalent en Cr(VI).

L'oxydation du chrome trivalent en chrome hexavalent peut être réalisée par action de différents oxydants tels que : H_2O_2 , Na_2O_2 , Cl_2 , Br_2 , $KMnO_4$, $(NH_4)_2S_2O_8$. Si on effectue l'oxydation en milieu alcalin, il se forme des ions CrO_4^{2-} par contre l'oxydation en milieu acide donne des ions CrO_4^- .

Le diagramme E – pH (diagramme de Pourbaix) pour les espèces du chrome (Figure.II.6) indique les différents états d'oxydation et les formes chimiques qui existent dans les plages de potentiel et de pH étudiés.

Les réactions d'oxydoréduction sont rétablies dans le tableau suivant :

Tableau II. 2. Les valeurs de potentiel standard de quelque espèce de chrome

Réaction	Potentiel standard
$Cr^{2+} + 2e \rightarrow Cr$	-0,91
$Cr^{3+} + e \rightarrow Cr^{2+}$	-0,41
$Cr^{3+} + 3e \rightarrow Cr$	-0,74
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$	1,23

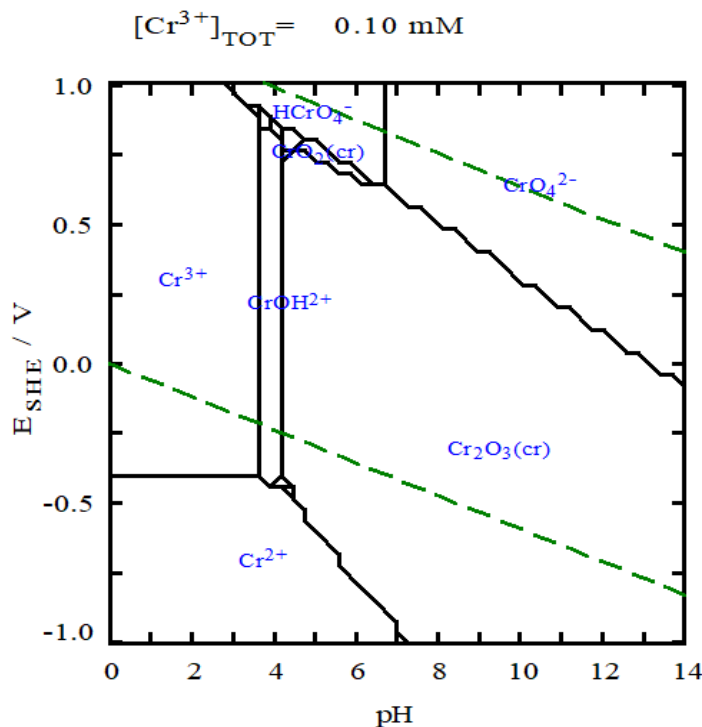


Figure II. 6. Diagramme E – pH pour le chrome utilisant le logiciel HYDRA -MEDUSA.

Réaction de complexation

Le chrome trivalent Cr(III), bien que thermiquement plus stable que le chrome (VI), présente une réactivité chimique plus élaborée. Son faible penchant pour l'oxygène le pousse à s'associer avec des ligands organiques, formant des complexes. En milieu aqueux, à faibles concentrations et sans agents complexants, le Cr(III) à pH neutre existe principalement sous forme d'hydrocomplexes, une capacité qu'il conserve sur une vaste plage de pH, des conditions acides aux conditions alcalines. Sa réactivité s'étend aux substances organiques, avec lesquelles il peut former des complexes organométalliques. En tant qu'acide de Lewis, le Cr(III) établit des liaisons fortes avec des ligands riches en électrons (porteurs d'oxygène, d'azote ou de soufre) et avec une variété de composés organiques, comme les protéines.

Réaction de précipitation

La Figure.II.7 présente les données expérimentales de solubilité du Cr(III) dans des solutions aqueuses à une concentration initiale de 10 mg/l, en fonction du pH. Comme prévu, dans des valeurs de pH acides jusqu'à pH 4, le Cr(III) reste quantitativement soluble. De pH 6,5 à 9,5, le Cr(III) forme des espèces hydroxydes insolubles. Dans les solutions fortement alcalines, le Cr(III) est resolubilisé.

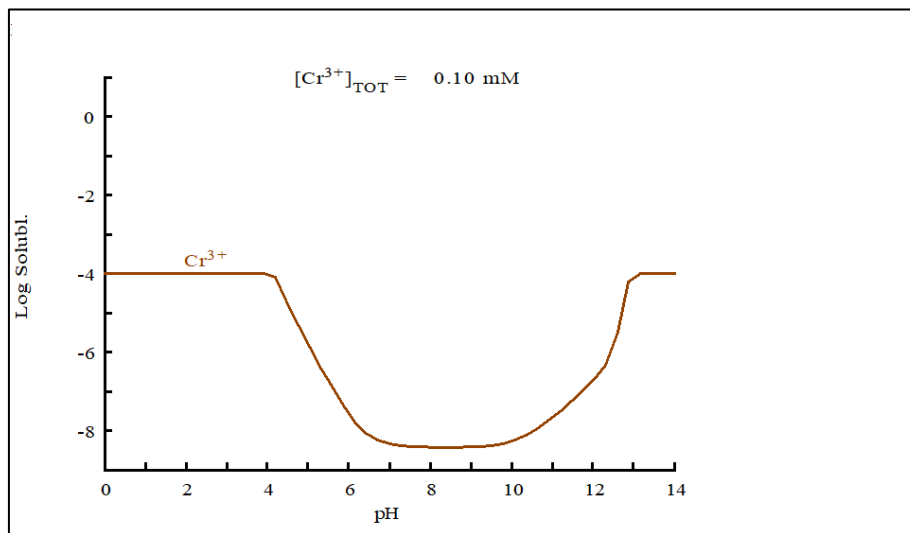


Figure II. 7. La solubilité du Cr(III) en fonction du pH

La solubilité du Cr(III) est limitée par la formation d'oxydes, d'hydroxydes et de phosphates hautement insolubles, ainsi que par sa forte tendance à s'adsorber aux surfaces inorganiques.

Conclusion

L'étude de l'impact du soufre, de l'ammonium et du chrome a mis en évidence que, malgré leur présence naturelle et parfois leur rôle essentiel, ces substances peuvent constituer des menaces sérieuses pour l'environnement ; affectant les sols ; l'eau et l'air, les écosystèmes (végétaux, animaux, micro-organismes) et la santé humaine lorsque leurs concentrations dépassent les seuils acceptables. Face à ces enjeux environnementaux et sanitaires majeurs, il devient impératif de maîtriser et de réduire la présence de ces polluants. La nécessité de dépolluer les milieux contaminés et de traiter les rejets à la source souligne l'importance cruciale de développer et d'appliquer des méthodes de traitement efficaces. Le chapitre suivant explorera ainsi les différentes techniques existantes permettant de remédier à la contamination par le soufre, l'ammonium et le chrome.

Chapitre :III

Techniques de traitement

Introduction

L'industrie de la tannerie, bien qu'essentielle à la production de cuir, constitue également une source majeure de pollution. Les différentes étapes de son procédé, en particulier les bains d'épilage-pelannage, de déchaulage et de tannage, génèrent d'importants volumes d'eaux usées fortement contaminées. Ces effluents renferment des substances préoccupantes telles que les sulfures, l'ammonium, le chrome ainsi qu'une forte charge organique, dont la présence représente un enjeu environnemental et sanitaire majeur.

Comme mentionné précédemment, ces rejets polluants constituent une menace sérieuse aussi bien pour les écosystèmes que pour la santé humaine. Leur gestion ne saurait donc être négligée et nécessite une attention particulière avant toute évacuation dans le milieu naturel.

C'est dans cette perspective que ce chapitre se propose d'examiner les différentes stratégies mises en œuvre pour éliminer efficacement ces contaminants. L'analyse portera sur un large éventail de solutions, allant des procédés physico-chimiques aux approches biologiques récentes (George, Ramos, & Shipley, 2015; Hendricks, 2018). Nous aborderons également les technologies membranaires (Peters & technology, 2010; Yusuf et al., 2020), les méthodes électrochimiques (B. P. J. A. o. c. r. Chaplin, 2019; B. P. J. E. S. P. Chaplin & Impacts, 2014), ainsi que les techniques d'adsorption (Rashid et al., 2021; Worch, 2012), chacune présentant ses propres avantages, limites et domaines d'application. Cette diversité de méthodes reflète la complexité du problème et la nécessité d'adopter une approche adaptée à chaque type de polluant et contexte environnemental.

III.1. Procédés Physico-Chimiques

Les méthodes physico-chimiques regroupent un ensemble de techniques qui reposent sur l'interaction entre phénomènes physiques et réactions chimiques pour assurer l'épuration de l'eau en éliminant les substances indésirables. Ces procédés occupent une place centrale dans les stratégies de traitement, en raison de leur grande efficacité face à une diversité de polluants, et de leur capacité à s'adapter aux spécificités des eaux à traiter. Dans le contexte particulier des effluents issus de l'industrie du cuir, notamment lors des étapes d'épilage, déchaulage ou de tannage, ces techniques se révèlent particulièrement pertinentes. Elles permettent en effet de traiter des charges polluantes importantes, qu'il s'agisse de contaminants organiques ou inorganiques. Parmi les principales approches physico-chimiques, on peut citer :

III.1.1. La coagulation-floculation

Ce procédé repose sur l'addition de réactifs chimiques, appelés coagulants, dont la fonction est de neutraliser les charges électriques des particules en suspension, facilitant ainsi

leur agglomération. Ces particules, souvent de très petite taille, se regroupent alors pour former des floes plus denses et plus lourds, qui peuvent être facilement séparés de l'eau par décantation ou filtration. Ce procédé est particulièrement efficace pour l'élimination des sulfures, souvent présents en grande quantité dans les effluents de tannerie réduire la turbidité et une partie de la DCO. Toutefois, malgré son efficacité, la coagulation-floculation présente certains inconvénients : elle nécessite des infrastructures adaptées, une consommation énergétique non négligeable, et l'usage de produits chimiques qui peuvent soulever des enjeux environnementaux liés à leur production, leur stockage et leur élimination (Song, Williams, & Edyvean, 2004).

III.1.2. La Précipitation chimique

La précipitation consiste à transformer les métaux dissous dans l'eau en composés insolubles grâce à des réactifs chimiques, permettant ainsi leur séparation sous forme de boues. L'une des méthodes les plus courantes consiste à utiliser des composés soufrés qui réagissent avec les métaux pour former des sulfures métalliques, peu solubles dans l'eau (Pohl & Pollution, 2020). Ce procédé est particulièrement apprécié pour sa capacité à retirer efficacement même de faibles concentrations de métaux. Cependant, il peut présenter certaines limites, notamment en termes de sélectivité des réactions, et engendre la production de résidus solides qu'il faut ensuite gérer de manière adéquate (Zhao, Chen, & Research, 2019b).

Formation de struvite (MAP)

Un cas spécifique et intéressant de précipitation chimique est la formation de struvite, ou phosphate d'ammonium et de magnésium ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), un composé cristallin insoluble qui peut être valorisé comme engrais. Ce processus est particulièrement utilisé pour récupérer l'ammonium présent dans les digestats issus de la digestion anaérobie, après séparation des solides et élimination du CO_2 . Pour induire la précipitation de la struvite, on ajuste le pH à une valeur proche de 9, en ajoutant de l'hydroxyde de sodium et de l'oxyde de magnésium. Certains procédés innovants, comme le CAFR (Crystallization and Fluidized Reactor), permettent de recycler efficacement le magnésium et le phosphate utilisés. Par ailleurs, il est possible de chauffer la struvite pour séparer le phosphate et l'ammoniac, offrant ainsi une double valorisation. Au-delà de son intérêt en tant que ressource récupérable, la formation de struvite constitue également une méthode pertinente pour limiter les rejets de phosphore dans l'environnement, tout en contribuant à la réduction de l'azote ammoniacal (Shaddel, Bakhtiary-Davijany, Kabbe, Dadgar, & Østerhus, 2019; Q. Ye et al., 2018)

Précipitation du chrome

L'élimination du chrome présent dans les eaux usées repose fréquemment sur la précipitation chimique, en particulier lorsque ce métal est sous sa forme trivalente, Cr(III). Dans ce cas, un ajustement du pH entre 8 et 10 permet de favoriser la formation de Cr(OH)₃, un précipité peu soluble facilement séparable. Toutefois, lorsque le chrome est présent sous sa forme hexavalente, Cr(VI), nettement plus toxique, il est indispensable de procéder au préalable à une réduction en Cr(III). Plusieurs agents réducteurs peuvent être utilisés pour cette transformation, comme le dioxyde de soufre, le sulfite ou le bisulfite de sodium, ainsi que le sulfate ferreux. Ce dernier présente un double avantage : en plus de réduire le Cr(VI), il facilite aussi la précipitation en formant un hydroxyde ferrique, entraînant une co-précipitation efficace. Cela dit, cette méthode classique reste plus adaptée aux eaux faiblement minéralisées et riches en chrome, ce qui limite son champ d'application dans certains contextes industriels (Bringas, San Roman, Ortiz, & research, 2006).

D'autre part, la précipitation électrochimique a fait l'objet de recherches prometteuses pour le traitement du chrome. Cette technologie a montré une capacité remarquable à réduire les concentrations de chrome à des niveaux inférieurs à 0,5 mg/L, avec des taux d'élimination dépassant les 99 %. Malgré ces résultats impressionnants, son efficacité décroît lorsque les concentrations initiales en chrome sont très faibles, et la consommation énergétique relativement élevée rend son utilisation à grande échelle moins rentable dans un cadre industriel.

III.1.3. La lixiviation

La lixiviation désigne un procédé visant à extraire des métaux ou autres composés à partir de solides, comme les minerais, en utilisant des solutions acides ou basiques. Cette méthode est largement utilisée dans le domaine minier, notamment sous forme de lixiviation sous pression, qui s'avère particulièrement efficace pour les minerais à forte teneur en sulfures. Une alternative intéressante est la biolixiviation, qui fait appel à des micro-organismes pour solubiliser les métaux. Cette approche est précieuse lorsqu'il s'agit de traiter des minerais réfractaires, c'est-à-dire difficilement exploitables par les procédés conventionnels (Bradu, Magureanu, & Parvulescu, 2017).

III.1.4. L'Oxydation

L'oxydation constitue également une voie envisagée pour la dégradation de certains polluants et des matières organiques présentes dans les eaux usées. Parmi les applications notables, on peut citer l'oxydation catalytique, utilisée notamment en Algérie pour le traitement des composés soufrés. Dans ce procédé, les sulfures sont transformés en dioxyde

de soufre (SO₂) à l'aide d'un catalyseur et d'un apport en air. Cette méthode, bien que performante, requiert un contrôle précis des paramètres opératoires pour assurer une conversion optimale des polluants sans générer de sous-produits indésirables.

III.1.5. L'adsorption

L'adsorption est une méthode de séparation très utilisée dans les procédés de traitement de l'eau. Elle repose sur la fixation des polluants présents dans un liquide sur la surface d'un matériau solide, appelé adsorbant. Ce phénomène peut être de nature physique (physisorption) ou chimique (chimisorption), selon les interactions impliquées.

L'échange d'ions est une forme spécifique d'adsorption où les ions présents dans l'eau sont remplacés par d'autres fixés sur une résine, comme les zéolites. Ces matériaux sont souvent employés pour capter des métaux lourds, notamment le chrome, et sont également mobilisés dans le cadre de notre étude (Müller, 2013; Shaddel Khalifelu et al., 2024; Silva, de Barros Fernandes, Borges, Botrel, & Queiroz, 2014; Y. Ye et al., 2018). La flexibilité et l'efficacité de cette technique en font un outil de choix pour le traitement ciblé de contaminants spécifiques.

Les techniques physico-chimiques offrent des solutions robustes pour l'élimination d'un large éventail de polluants, y compris les plus problématiques comme le chrome. Elles permettent, dans certains cas, de valoriser les sous-produits issus du traitement, ce qui en accroît l'intérêt. Néanmoins, ces approches ne sont pas dénuées de limites : les coûts d'exploitation peuvent être élevés, et la manipulation de produits chimiques exige des précautions importantes pour préserver la santé humaine et limiter les impacts environnementaux.

III.2. Les Techniques Membranaires

Les procédés membranaires ont pris une place croissante dans le traitement des eaux, notamment celles contenant des sulfures. Leur efficacité est particulièrement reconnue pour traiter les rejets issus de l'industrie et des activités minières. Ces techniques reposent sur l'utilisation de membranes semi-perméables, jouant le rôle de filtres très fins. Elles permettent de séparer différentes substances selon leur taille moléculaire ou leur charge électrique, constituant ainsi une alternative plus moderne et souvent plus précise que les méthodes conventionnelles.

On distingue plusieurs types de techniques membranaires, chacune adaptée à un usage spécifique :

III.2.1. Ultrafiltration (UF)

L'ultrafiltration s'appuie sur des membranes dont les pores sont assez fins pour retenir les particules en suspension et les macromolécules. Elle est particulièrement pertinente pour éliminer les sulfures présents sous forme de matières solides dans les eaux usées. Bien qu'elle ne soit pas destinée à éliminer l'ammonium dissous, elle apparaît comme une option prometteuse pour la séparation de certains métaux lourds, comme le chrome.

III.2.2. Nanofiltration (NF)

Plus fine encore que l'UF, la nanofiltration permet de retenir non seulement des composés organiques mais aussi une partie des sels dissous. Elle se révèle efficace pour réduire la concentration en métaux lourds et améliorer la qualité de l'eau traitée. La NF est notamment capable de filtrer les ions divalents et peut aussi contribuer à l'élimination de l'ammonium, bien que son efficacité soit moindre pour les ions monovalents (Shaddel, 2020; Ye et al., 2019). Elle est également utilisée dans le traitement du chrome (Cai, Liu, Xie, Mao, & Zhang, 2025).

III.2.3. Osmose inverse (OI)

Reconnue comme l'une des techniques les plus performantes, l'osmose inverse utilise des membranes extrêmement denses, capables de retenir presque toutes les substances dissoutes, y compris les ions métalliques et l'ammonium. Elle permet d'obtenir une eau d'une grande pureté, ce qui en fait une solution idéale pour des secteurs comme l'industrie minière, qui requièrent des standards de qualité élevés (Shaddel, 2020). L'OI est largement utilisée dans les procédés de décontamination du chrome (P. Kocurek, Kolomazník, Bařinová, & development, 2014).

III.2.4. Électrodialyse

Contrairement aux autres techniques fondées principalement sur la taille des particules, l'électrodialyse repose sur l'utilisation de membranes sélectives et d'un champ électrique pour séparer les ions présents dans l'eau. Elle est particulièrement adaptée pour éliminer les métaux dissous dans les effluents issus du traitement des minerais sulfurés (Keramati, Moheb, & Ehsani, 2010). Cette méthode est également efficace pour retirer les ions ammonium grâce à leur migration sous l'effet du courant électrique (Z.-L. Ye et al., 2018).

Dans l'ensemble, les procédés membranaires (UF, NF, OI et électrodialyse) offrent une réponse technologique avancée pour la gestion des eaux industrielles et minières. Ils permettent de cibler différents polluants comme les sulfures, les métaux lourds – y compris le chrome – et l'ammonium, en exploitant les propriétés physiques ou électriques des substances à éliminer. L'UF est surtout adaptée aux particules, la NF aux petites molécules et aux ions

divalents, l'OI à quasiment tous les solutés, tandis que l'électrodialyse est spécialisée dans la séparation ionique.

Toutefois, ces procédés ne sont pas exempts de limitations. Leur mise en œuvre peut nécessiter des investissements importants, notamment pour l'acquisition et le renouvellement des membranes, qui sont sensibles à l'encrassement (ou colmatage) et demandent un entretien régulier. La gestion du concentrat, c'est-à-dire le flux de rejet concentré en polluants, représente un autre défi technique et environnemental. Par ailleurs, bien que certaines techniques comme l'UF, la NF ou l'OI soient relativement peu gourmandes en énergie pour la séparation en elle-même (grâce au pompage), la circulation des liquides à travers les membranes reste énergivore. Quant à l'électrodialyse, elle exige un apport continu en électricité pour maintenir le champ électrique.

Il existe également une méthode plus ancienne, la dialyse, mais celle-ci est plus lente et n'a pas encore été testée de manière concluante pour l'élimination du chrome dans les études de référence. En dépit de leur grande efficacité, les procédés membranaires restent donc des technologies onéreuses, avec des défis techniques à relever, notamment en termes de maintenance, d'énergie et de gestion des résidus.

III.3. Les Méthodes Electrochimiques

Les méthodes électrochimiques s'inscrivent dans la catégorie des procédés d'oxydation avancée, reposant sur l'utilisation de l'énergie électrique pour générer in situ des agents oxydants ou pour initier des réactions électrochimiques directes aux électrodes. Ces mécanismes permettent de traiter une grande diversité de polluants, incluant des composés organiques, inorganiques, des métaux dissous ainsi que certains contaminants gazeux. Leur champ d'application est étendu, englobant le traitement des eaux usées, la gestion des boues et la diminution de la charge organique globale des effluents.

Dans le cas particulier des effluents contenant des sulfures, plusieurs techniques électrochimiques ont démontré leur efficacité. Parmi celles-ci, on peut citer la lixiviation électrochimique (Pines Pozo, Lopez Fernandez, Villaseñor, Leon-Fernandez, & Fernandez-Morales, 2025), l'électrocoagulation (Tian et al., 2017), la flottation électrochimique (Ma, Wang, Chen, & Huang, 2024), et les procédés d'oxydation anodique, qu'ils soient directs (réactions se produisant à la surface de l'anode) ou indirects (via la génération d'espèces oxydantes dans la phase liquide). Ces approches visent à solubiliser, précipiter, isoler ou transformer les sulfures en formes moins réactives et plus stables (G. Zhang, Ruan, Du, & Engineering, 2020).

Les systèmes bioélectrochimiques (BES) représentent une application innovante de cette technologie, notamment pour le traitement de l'azote ammoniacal total (TAN). Dans ces systèmes, le TAN est concentré et récupéré à la cathode par un mécanisme de stripping, activé par le courant électrique généré par les micro-organismes à l'anode. Ce courant favorise le transport des ions ammonium à travers une membrane spécifique. Bien que les premiers prototypes de BES aient présenté une efficacité inférieure à celle des systèmes électrochimiques classiques couplés au stripping, l'introduction récente du stripping cathodique a permis d'optimiser significativement la récupération du TAN. Une voie de valorisation prometteuse consiste à convertir ce TAN en protéines microbiennes, offrant une alternative plus durable et rentable aux engrais conventionnels (Rahnama, Shaddel, & Development, 2018).

L'électrocoagulation est une technique bien établie dans le domaine du traitement des eaux. Elle repose sur l'utilisation d'électrodes sacrificielles, généralement en aluminium ou en fer. Sous l'effet d'un courant électrique, l'oxydation de l'anode libère des ions métalliques (Al^{3+} ou Fe^{2+}), tandis que la réduction de l'eau à la cathode produit des ions hydroxyle (OH^-). Ces espèces réagissent pour former des hydroxydes métalliques insolubles ($\text{Al}(\text{OH})_3$ ou $\text{Fe}(\text{OH})_2$), qui agissent comme agents coagulants, favorisant la formation de floccs avec les polluants présents dans le milieu aqueux (K. I. Kocurek, May, & Cooper, 2019). Ce procédé est couramment utilisé pour traiter les eaux de rinçage issues des étapes de dégraissage, décapage, passivation ou dépôt électrolytique, avec un avantage économique certain par rapport aux traitements chimiques conventionnels qui nécessitent des réactifs ajoutés.

Les procédés électrochimiques offrent de nombreux avantages : ils permettent une élimination efficace des polluants organiques et inorganiques, améliorent des indicateurs essentiels tels que la demande chimique en oxygène (DCO), la turbidité ou la couleur, et contribuent à la réduction de la charge microbienne. Ils permettent également un contrôle précis des conditions réactionnelles, ce qui améliore la reproductibilité et la sécurité des traitements. Toutefois, certaines limites subsistent, notamment la formation de dépôts sur les électrodes, conduisant à une diminution de leur efficacité et à une augmentation de la consommation énergétique. Ce phénomène de passivation nécessite un entretien régulier, notamment un nettoyage des électrodes, pour garantir la pérennité du procédé (A. Chen, Lu, & Wang, 2017).

III.4. Traitement Biologique

Les procédés biologiques jouent un rôle central dans le traitement des eaux usées, notamment pour l'élimination de certains polluants organiques et inorganiques. L'étape de

microfiltration, en particulier, a montré une efficacité remarquable, avec une élimination complète des bactéries (100 %) et une réduction significative de la turbidité (jusqu'à 98,4 %). Ces performances soulignent l'importance de cette étape dans les filières de traitement des eaux usées issues des opérations de dégraissage. Toutefois, les études ont également révélé une chute rapide du flux de perméation au cours des premières minutes d'opération, passant de $90 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ à $60,7 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ après 32 minutes, illustrant ainsi un phénomène rapide d'encrassement du module membranaire dès sa mise en service (Mlaik, Bouzid, Belbahri, Woodward, & Mechichi, 2012).

Les traitements biologiques sont par ailleurs largement adoptés pour l'élimination de l'**azote ammoniacal** dans les eaux usées. Ils reposent sur l'action de divers micro-organismes capables de dégrader les composés azotés, les transformant soit en biomasse microbienne, soit en azote gazeux par des processus tels que la nitrification et la dénitrification. Ces systèmes, qui peuvent être aérés ou anoxiques selon les besoins, font appel à des supports variés pour la croissance microbienne. Leur efficacité a conduit à leur généralisation dans plus de 90 % des stations d'épuration municipales du Québec (Khodaveisi, Milord, Petit, & Villeneuve, 2012).

En ce qui concerne la décontamination des métaux lourds, les procédés biologiques apportent également des solutions prometteuses. La bioréduction, réalisée par certaines bactéries ou champignons, permet de convertir le chrome hexavalent [Cr(VI)], hautement toxique, en sa forme trivalente [Cr(III)], moins mobile et moins nocive. Cette transformation peut être effectuée dans des bioréacteurs contenant des micro-organismes immobilisés sur des supports. L'un des avantages majeurs de cette approche est son coût réduit, notamment du fait d'une moindre utilisation de produits chimiques. Toutefois, ces systèmes sont sensibles à la présence de substances toxiques, et leur efficacité peut être limitée dans des matrices environnementales complexes comme les sols.

D'autres mécanismes biologiques tels que la biosorption et la biorémédiation mobilisent des matériaux d'origine biologique (vivants ou morts) pour capter et éliminer les métaux lourds. Ces techniques, notamment étudiées pour la gestion du chrome, offrent plusieurs avantages par rapport aux méthodes physico-chimiques traditionnelles : elles ne génèrent pas de boues chimiques secondaires, sont potentiellement sélectives, et restent efficaces aussi bien pour de grands volumes à faible concentration que pour de petits volumes très concentrés (Zabochnicka-Świątek & Krzywonos, 2014). De plus, la bioaccumulation permet une valorisation possible du métal récupéré, ce qui en renforce l'intérêt dans un contexte d'économie circulaire.

Conclusion

Ce chapitre a permis d'examiner de manière approfondie les différentes stratégies de traitement appliquées aux effluents issus des bains de tannerie, en particulier ceux générés lors des étapes d'épilage-pelange, de déchaulage et de tannage. Ces effluents contiennent des polluants spécifiques tels que les sulfures, l'ammonium et le chrome, dont la gestion exige des solutions adaptées. Les technologies abordées comprennent les procédés physico-chimiques (tels que la coagulation-floculation, la précipitation, l'échange d'ions et l'oxydation catalytique), les techniques membranaires (ultrafiltration, nanofiltration, osmose inverse, électrodialyse), les méthodes électrochimiques (notamment l'électrocoagulation et l'oxydation anodique), ainsi que les traitements biologiques (bioréduction, biosorption) et l'adsorption.

Chacune de ces approches présente des avantages et des contraintes spécifiques, liées à la nature des contaminants ciblés, aux conditions opératoires et aux exigences environnementales et économiques. Il ressort de cette analyse que la sélection d'un procédé optimal ne peut se faire qu'en fonction de paramètres précis tels que la composition de l'effluent, les concentrations en polluants, les objectifs de traitement et les normes de rejet. Dans de nombreux cas, une combinaison de techniques complémentaires apparaît comme la solution la plus efficace pour atteindre des performances élevées tout en garantissant une gestion durable des eaux usées de l'industrie du cuir.

Partie expérimentale

Chapitre I :

Caractérisation des eaux usées de la tannerie (Unité de BATNA)

Introduction

Les eaux usées des tanneries constituent une menace sérieuse pour l'environnement en raison de la forte concentration et de la non-biodégradabilité de la majorité des polluants qu'elles contiennent. De plus, la qualité finale de l'effluent dépend principalement de la nature et du nombre de matières premières ainsi que des opérations de production appliquées. Ainsi, il est judicieux de traiter les eaux usées des tanneries avant leur rejet dans le milieu récepteur.

Les caractéristiques des effluents de tannerie varient considérablement d'une installation à une autre, en fonction de la taille de la tannerie, des produits chimiques utilisés pour chaque étape du procédé, de la quantité d'eau consommée, ainsi que du type de produit final fabriqué.

L'objectif de cette étude est de caractériser les eaux usées générées par les opérations (d'épilage-pelange, déchaulage et le tannage) de l'une unité industrielle de tannerie (unité de Batna) et d'évaluer l'impact de ces rejets sur le milieu récepteur. Cette tannerie industrielle (unité de Batna) rejette ses eaux usées dans une rivière proche (Oued El Gourzi), qui traverse la ville et passe par les villages de "FISDIS" et "EL-MADHER", connus pour leurs terres agricoles.

La caractérisation et l'évaluation des eaux usées de la tannerie de Batna sont basées sur une analyse approfondie de 4 échantillons. Par ailleurs, le nombre et la nature des peaux traitées (bovines, caprines ou ovines) sont bien précisés. Les résultats obtenus sont bien interprétés, mettant en évidence le profil de toxicité de ces effluents.

Il est absolument nécessaire que ces rejets d'eaux usées soient conformes aux normes fixées par la réglementation algérienne (Tableau I.1), telles que précisées dans la publication officielle du gouvernement (Journal Officiel de la République Algérienne N°36 du 21 juin 2009).

Tableau I.1. Les normes de rejets exigées en Algérie et à l'étranger.

Paramètre unité	Valeurs limites maximales	Normes Internationales (IFC/EHS)
Températures °C	< à 30	< à 40
MES mg/l	600	50
Phosphore mg/l	50	2
Sulfures mg/l	1	1
DBO5 mg O ₂ /l	500	30

pH	5,5 – 8,5	6-9
Nitrites mg/l	0,1	Non spécifié
Sulfates mg/l	400	Non spécifié
DCO mg O ₂ /l	1000	150

I.1. Matériels et méthodes

Dans le cadre de cette étude, une série d'analyses physico-chimiques, incluant les principaux paramètres de la pollution organique (DCO, DBO5) a été réalisée sur les eaux usées issues du bain d'épilage-pelange, décaulage et tannage d'une unité industrielle de tannerie située à Batna (Algérie)

I.1.1. Prélèvement des échantillons d'eau

L'échantillonnage du bain a été effectué manuellement le matin après les premiers rejets de 6h à 8h du matin. Les échantillons ont été prélevés selon les normes et procédures de prise et de conservation. Les échantillons sont stockés dans des récipients en polyéthylène de deux litres de volume et soigneusement étiquetés.

Les mesures de température, pH et conductivité, ont été réalisées in situ. Pour les autres analyses (DCO et DBO5) les échantillons ont été conservés à 4°C jusqu'au moment de l'analyse et ce pour éviter toute évolution. Les différentes analyses sont réalisées après une décantation des échantillons. Pour certaines analyses une dilution et/ou une filtration doit être effectuée préalablement.

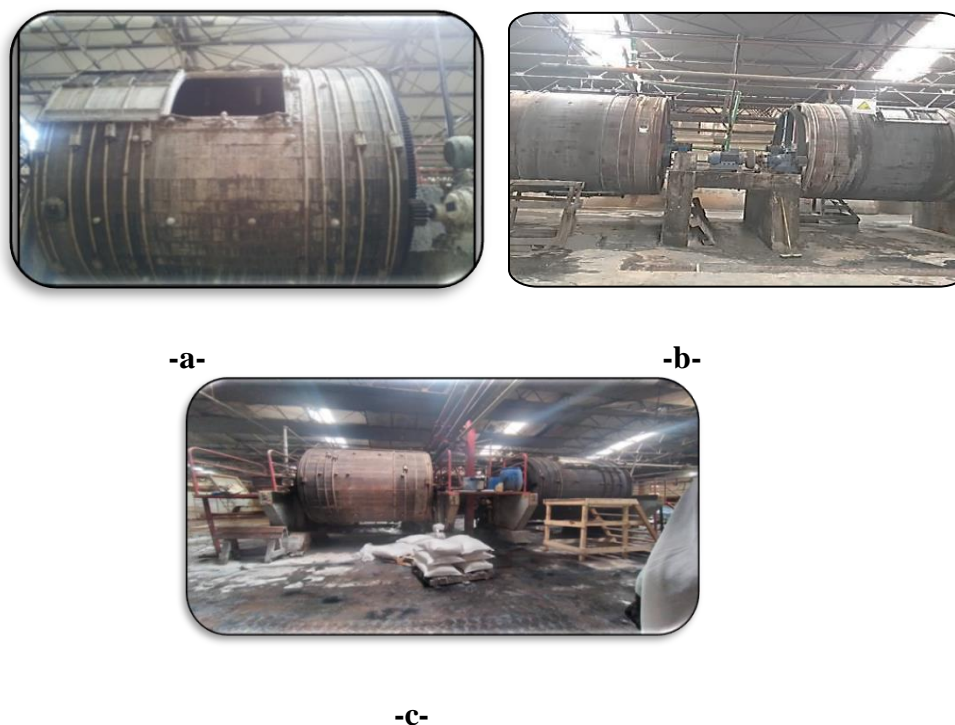


Figure I. 1. Point de prélèvement pour les bains a- d'épilage ,b- décaulage et c- tannage .

I.1.2. paramètres physico-chimiques

L'évaluation de la qualité physico-chimique d'une eau résiduaire repose sur l'analyse de plusieurs paramètres interdépendants. Parmi ceux-ci, le pH, la température et la conductivité électrique, Ces paramètres contrôlent en grande partie le comportement et la mobilité des contaminants entre les différents compartiments environnementaux(Hayzoun, 2014).

1. Le pH, en tant qu'indicateur clé de la nature acide ou basique de l'effluent, influence la spéciation chimique des polluants.
2. La température, qui module la cinétique métabolique et la distribution des espèces en affectant la dissolution des gaz.
3. La conductivité, reflète de la minéralisation et de son évolution.

I.1.3. Paramètres de pollution organique

Pour évaluer indirectement la charge organique globale présente dans une eau usée, les principaux paramètres de qualité habituellement étudiés sont la demande biochimique en oxygène sur 5 jours (DBO_5) et la demande chimique en oxygène (DCO).

I.1.4. Paramètres de pollution par les minéraux

Dans cette étude, l'attention a été portée plus particulièrement sur trois composés minéraux majeurs présents dans les effluents de tannerie : le sulfure, le chrome (III) et l'ammonium. Le choix de ces éléments repose sur leur forte concentration dans les rejets industriels du cuir ainsi que sur leur impact significatif sur l'environnement et la santé humaine.

- ✓ **Sulfures (S^{2-})** : La concentration totale en sulfures (S^{2-}) dans les bains de la tannerie a été analysée par titrage iodométrique, où les concentrations ont été déterminées par le titrage de l'excès d'iode à l'aide d'une solution de $Na_2S_2O_3$ (thiosulfate de sodium)(Voir Annexe).
- ✓ **Ammonium(NH_4^+)** : La concentration en ammonium (NH_4^+) dans les échantillons d'eaux usées a été déterminée par spectrophotométrie UV-Visible basée sur la norme ISO 7150 en utilisant d'un réactif salicylate-hypochlorite, formant un complexe bleu après une heure de réaction. L'absorbance a été mesurée à 655 nm (voir Annexe).
- ✓ **Chrome (III)(Cr^{3+})** : Sa concentration de Chrome(III) a été déterminée par spectrophotomètre d'adsorption atomique à l'aide d'un spectrophotomètre Thermo Fisher, série ICE 3000.

I.2. Résultats et discussion

I.2.1. Bain d'épilage-pelanage

I.2.1.1. Variation de la conductivité électrique

Le niveau de salinité, exprimé en conductivité électrique mS/cm (Figure I.2). La conductivité varie en fonction de la quantité de produits chimiques utilisés pendant l'opération (ou la phase de conservation). Le sel dominant dans ces effluents est le chlorure de sodium, en raison de la forte concentration de sodium et de chlorures dans l'environnement étudié. Les peaux salées libèrent de grandes quantités de NaCl.

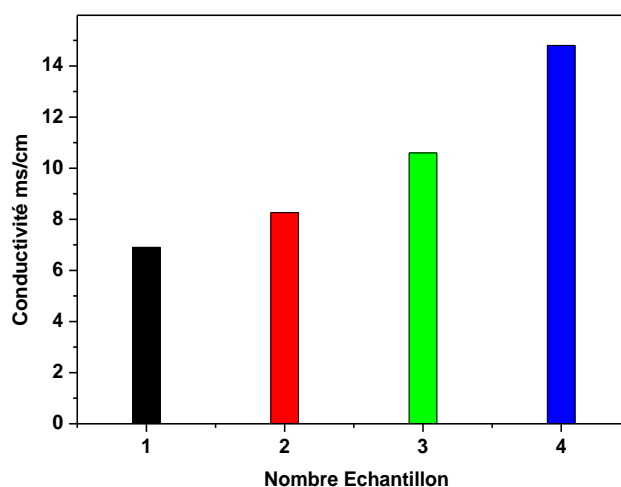


Figure .I. 2. Histogramme du suivi de la conductivité dans les eaux résiduelles d'épilage de la tannerie, unité Batna.

I.2.1.2. Variation du pH

L'évolution du pH des différents échantillons du bain d'épilage-pelanage a montré que ces eaux usées sont relativement alcalines avec une valeur moyenne de 12,47 et des valeurs extrêmes allant de 12,06 à 13 (Figure I.3) ,

En raison de la présence de substances alcalines, notamment les ions sulfures (S^{2-} , HS^{-}) et l'hydroxyde de calcium ($Ca(OH)_2$), le pH observé dans les échantillons est élevé. Ce niveau ne respecte pas les normes générales préconisées pour le rejet des eaux usées. Il est donc impératif de neutraliser ces effluents avant de les déverser dans le milieu naturel. Toutefois, la neutralisation peut induire un risque d'émission de sulfure d'hydrogène (H_2S) lorsque le pH se rapproche de 7.

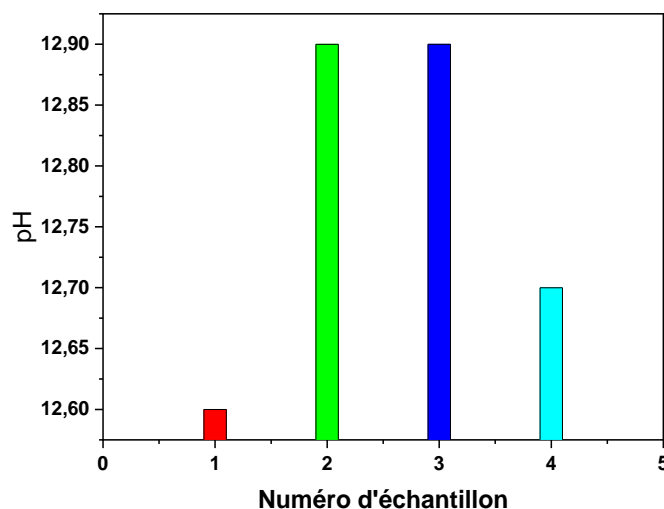


Figure I. 3. Histogramme du suivi du pH dans les eaux résiduelles d'épilage de la tannerie, unité Batna.

I.2.1.3. La DCO

La teneur en DCO présente des valeurs élevées, comprises entre 32500 et 45 000 mg O₂/l, avec une moyenne de 30 696 mg O₂/l (Figure I.4). Ces concentrations dépassent largement la norme algérienne, fixée à 1000 mg/l. Cette charge organique importante est principalement attribuable aux matières biogéniques provenant des peaux ainsi qu'aux produits chimiques organiques utilisés.

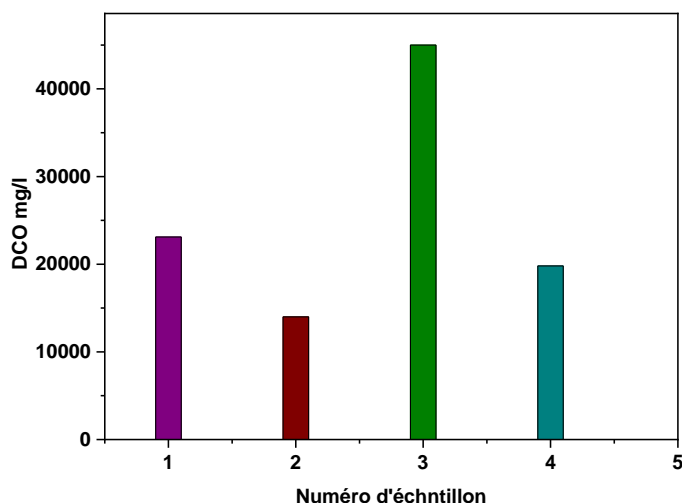


Figure I. 4. Histogramme du suivi de la DCO dans les eaux résiduelles d'épilage de la tannerie, unité Batna.

I.2.1.4. La DBO5

La DBO5 (Demande Biologique en Oxygène à 5 jours) présente également des valeurs significatives, allant de 878-895mg/l (Figure I.5).

Toutes les valeurs dépassent avec modération la norme de l'environnement (400mgO₂/l), la faible teneur en oxygène expliqué soit par la présence des conductions de dégradation (oxygène, micro-organisme) soit par le type de matière organique biodégradable.

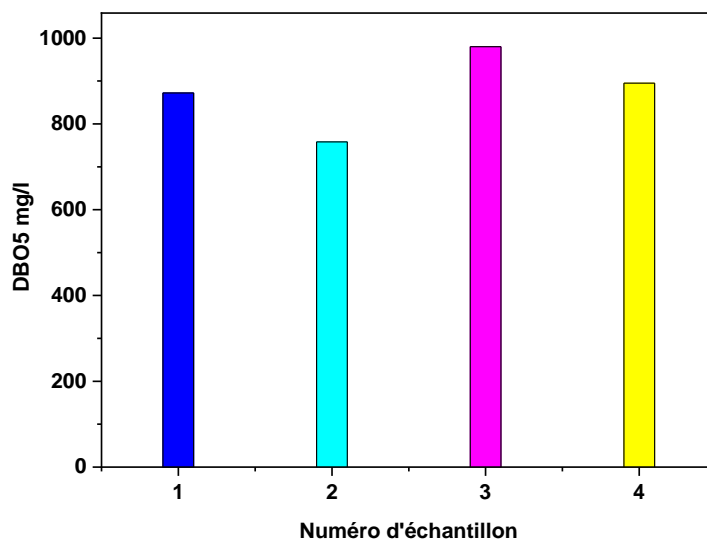


Figure I. 5. Histogramme du suivi de la DBO5 dans les eaux résiduaires d'épilage de la tannerie, unité Batna

I.2.1.5. La MES

Les matières en suspension dans le bain d'épilage présentent des concentrations élevées (1 600 à 2 000 mg/l) (Figure I.6), en lien avec la présence de débris organiques issus des peaux. Cette concentration est directement liée à la nature du procédé d'épilage, qui génère d'importantes quantités de débris organiques (poils, fragments de peau, résidus cellulaires) en suspension dans le bain. L'instabilité observée dans la qualité des effluents peut s'expliquer par la variabilité des peaux traitées, les fluctuations dans l'usage des produits chimiques, ainsi que par l'absence de système de prétraitement efficace.

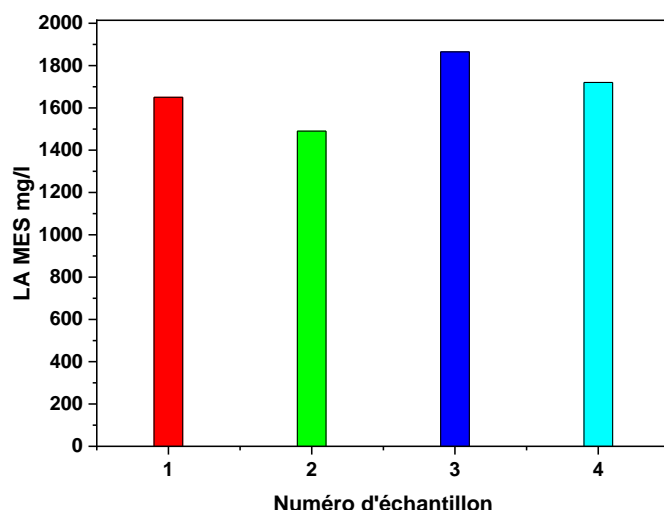


Figure I. 6. Histogramme du suivi de la MES dans les eaux résiduelles d'épilage de la tannerie, unité Batna.

I.2.1.6. Les sulfures

La détermination des sulfures (Figure I. 7) dans l'ensemble des échantillons montre que les concentrations varient entre 1 390 et 2 450 mg/l. Ces valeurs sont globalement comparables à celles rapportées dans d'autres études. Les sulfures dissous se présentent sous forme d'un mélange d'ions hydrosulfures et de sulfure d'hydrogène (H_2S). La forte toxicité des sulfures provient essentiellement dû H_2S libéré, dont la concentration dépend fortement du pH. Après leur évacuation, les effluents sont dilués et neutralisés dans le milieu naturel, ce qui entraîne le dégagement de H_2S gazeux dans l'atmosphère, provoquant ainsi d'importantes nuisances olfactives.

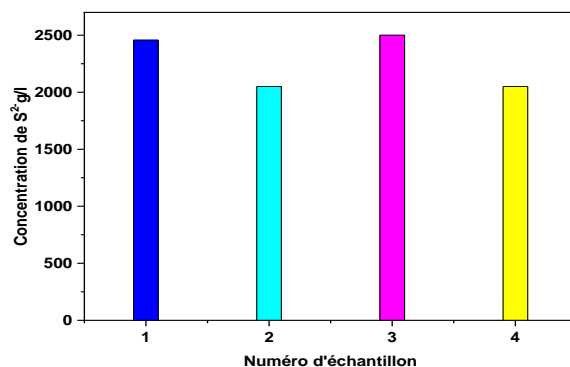


Figure I. 7. Histogramme du suivi de la $[S^{2-}]$ dans les eaux résiduelles d'épilage de la tannerie, unité Batna.

I.2.2. Bain de déchaulage

I.2.2.1. Variation de la conductivité électrique

Les valeurs relevées montrent une conductivité relativement élevée (Figure I.8) , traduisant une forte présence de sels solubles. Cette situation s'explique par l'usage intensif de produits chimique comme sulfate d'ammonium, augmentent la salinité de l'eau. Une telle conductivité, dépassant souvent les 2500 $\mu\text{S}/\text{cm}$, peut poser problème dans les procédés de traitement biologique, car elle inhibe l'activité des micro-organismes.

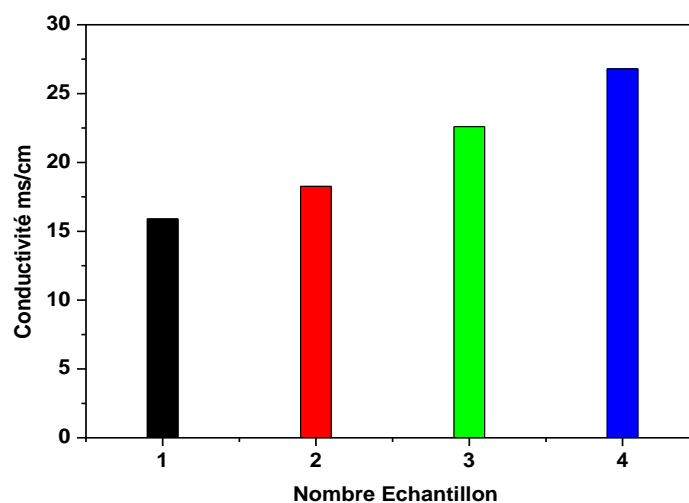


Figure I. 8. Histogramme du suivi de la conductivité dans les eaux résiduares de déchaulage de la tannerie, unité Batna.

I.2.2.2. Variation du pH

Les valeurs de pH observées dans la figure I.9 varient entre 7,4 et 8,0, ce qui indique un milieu légèrement alcalin. Ce résultat est en cohérence avec la nature du procédé de déchaulage, qui vise à neutraliser l'alcalinité résiduelle du bain d'épilage par l'ajout d'agents acidifiants tels que les sels d'ammonium (sulfate ou chlorure d'ammonium), des acides organiques faibles ou du dioxyde de carbone.

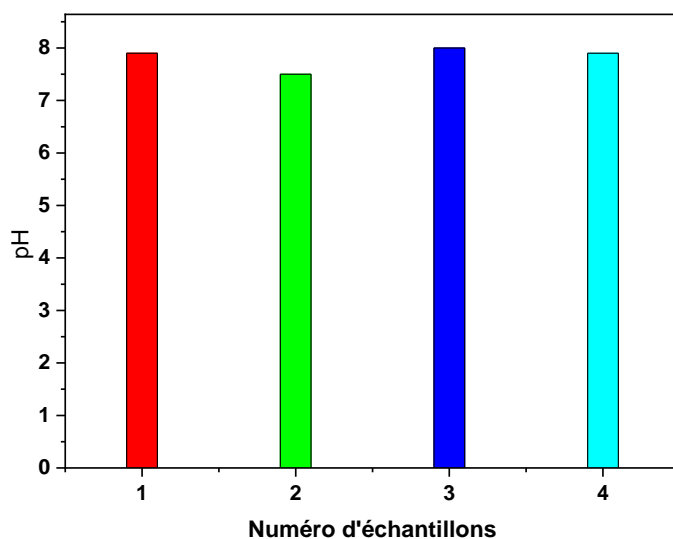


Figure I. 9. Histogramme du suivi du pH dans les eaux résiduares de déchargement de la tannerie, unité Batna.

I.2.2.3. La DCO

Les analyses des échantillons prélevés ont révélé des concentrations de DCO, comprises entre 500-2000 mgO₂/l (Figure I.9). Il est à noter que le processus de pelanage est la source majeure de cette pollution organique dans la tannerie que de déchargement.

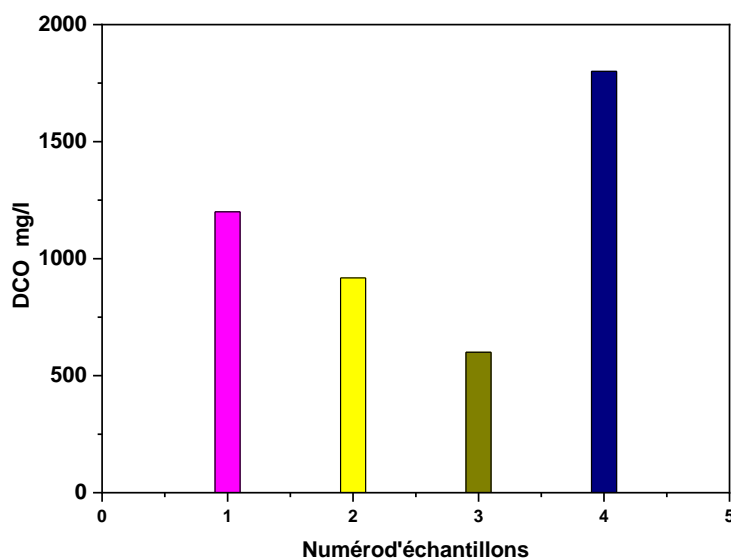


Figure I. 10. Histogramme du suivi de la DCO dans les eaux résiduares déchargement de la tannerie, unité Batna.

I.2.2.4. Calcium et Ammonium

La figure I.10 illustre l'évolution des concentrations en calcium (Ca^{2+}) et en ammonium (NH_4^+) dans les eaux usées du bain de déchaulage. Les teneurs en calcium varient entre 1 200 et 1 600 mg/l, tandis que celles en ammonium sont nettement plus élevées, comprises entre 3 300 et 4 500 mg/l.

La présence importante de calcium dans ces effluents s'explique principalement par l'utilisation de la chaux ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) dans l'étape de l'épilage. Durant le déchaulage, l'ajout d'agents neutralisants favorise la solubilisation et l'élimination du calcium fixé sur la peau, ce qui se traduit par des concentrations élevées dans les rejets. Ainsi, la teneur en calcium reflète en partie l'efficacité du déchaulage et la quantité de chaux utilisée.

Quant à l'ammonium, ses concentrations supérieures résultent très probablement de l'emploi courant de sels d'ammonium, tels que le sulfate d'ammonium ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) ou le chlorure d'ammonium (NH_4Cl), comme agents neutralisants dans cette phase. Ces sels réagissent avec la chaux pour la neutraliser et génèrent des ions ammonium dans le bain, qui se retrouvent ensuite dans les eaux usées. La présence élevée d'ammonium peut avoir des implications environnementales importantes, notamment en termes de toxicité et de traitement des effluents.

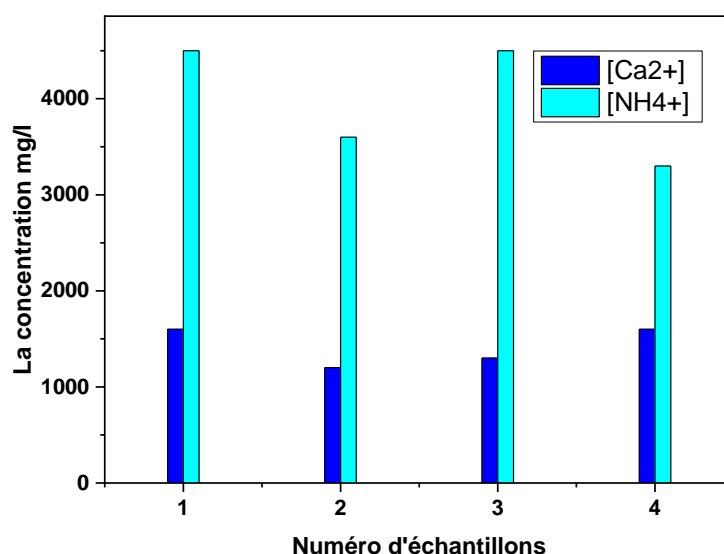


Figure I. 11. Histogramme du suivi de la concentration de calcium et ammonium dans les eaux résiduelles déchaulage de la tannerie, unité Batna.

I.2.3. Bain de Tannage

I.2.3.1. Variation de la conductivité électrique

Les variations de conductivité observées dans les bains de tannage (Figure I.11) reflètent les différences de concentration en ions dissous, principalement liés aux sels de chrome et autres agents chimiques utilisés. Ce paramètre est essentiel pour évaluer l'efficacité du tannage et anticiper l'impact environnemental des effluents, notamment sur les traitements biologiques sensibles à la salinité.

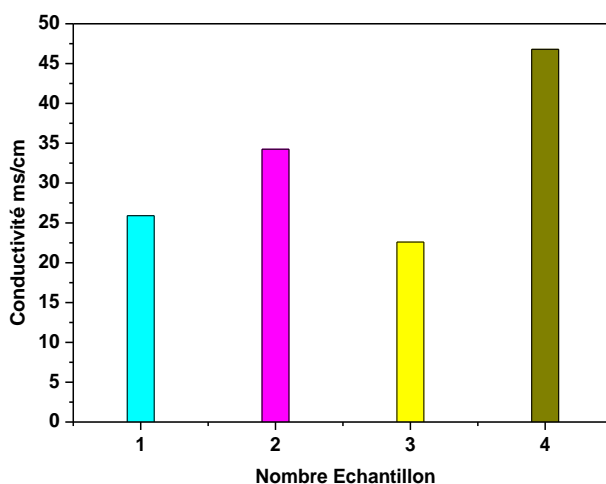


Figure I. 12. Histogramme du suivi de la conductivité dans les eaux résiduelles d'épilage de la tannerie, unité Batna.

I.2.3.2. Variation du pH

Après le déchaulage (où le pH est réduit à environ 7- 8), les peaux subissent généralement un pickel (traitement acide et salin) pour abaisser le pH du collagène à des valeurs très basses (souvent inférieures à 3), ce qui est essentiel pour une bonne pénétration des agents de tannage au chrome. Le tannage au chrome lui-même est également réalisé en milieu acide, typiquement à un pH initial d'environ 2,8 à 3,5, qui peut être augmenté progressivement au cours du processus. Les valeurs observées (2,7 à 4,0 Figure I.12) correspondent globalement à cette phase acide du traitement du cuir.

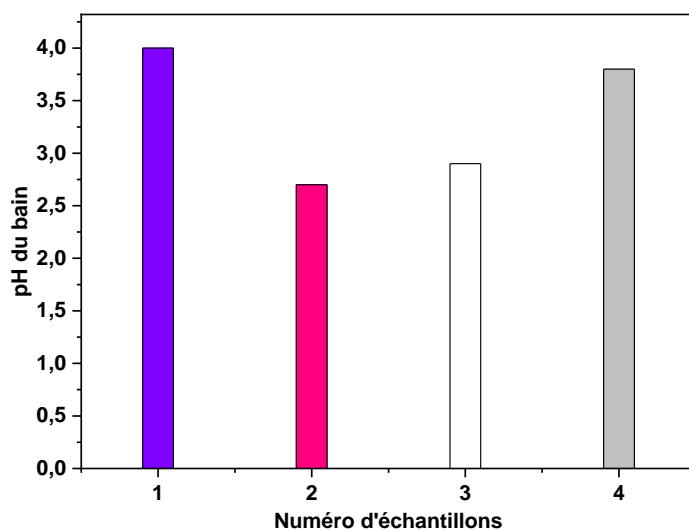


Figure I. 13. Histogramme du suivi de la variation de pH de tannage de la tannerie, unité Batna.

I.2.3.3. La DCO

Les analyses des échantillons prélevés ont révélé des concentrations de DCO, comprises entre 170,31- 617,5 mg O₂/l (Figure I.13). Il est à noter que le processus de pelanage est la source majeure de cette pollution organique dans la tannerie que de tannage.

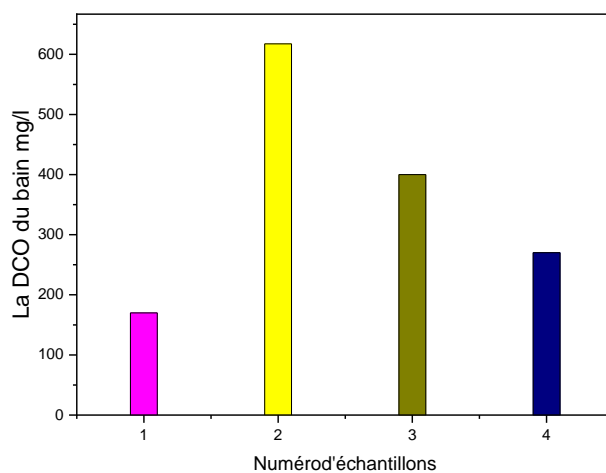


Figure .I. 14. Histogramme du suivi de la DCO dans les eaux résiduaire de tannage de la tannerie, unité Batna.

I.2.3.4. Le chrome

Les tenures de Chrome III enregistré dans les quatre échantillons varies 700-2500 mg/l (Figure I.14), dépassant les normes nationales. Cette présence de chrome dans les eaux serait

due au fait que des quantités énormes de produits chimiques contenant du chrome sont utilisées dans le traitement des peaux. Au regard de nos résultats par rapport à la norme fixée, on pourrait dire que les eaux de la tannerie constituent une menace pour l'environnement du fait de la mobilité et de la toxicité du chrome.

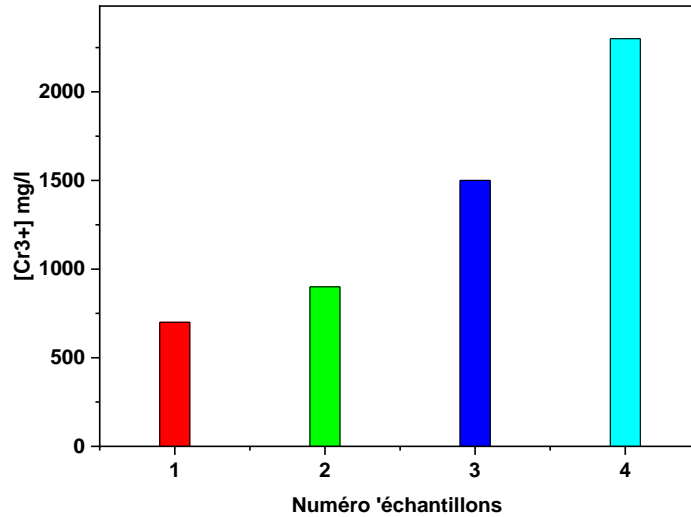


Figure I. 15. Histogramme du suivi de la concentration de chrome dans les eaux résiduares de tannage de la tannerie, unité Batna.

Conclusion

L'analyse des différentes étapes du processus de traitement des peaux dans l'unité de tannerie de Batna révèle une pollution marquée des eaux usées. Les effluents issus de l'épilage-pelange présentent des caractéristiques préoccupantes : pH élevé, forte conductivité, concentrations importantes en matières en suspension, en sulfures et en composés organiques, traduisant une charge toxique importante. En revanche, ces effluents contiennent également des composés organiques valorisables, tels que les protéines, et les acides aminés.

L'étape de déchaulage, bien que présentant une DCO relativement faible, se distingue par une charge élevée en ammonium, posant un problème environnemental majeur. Quant aux eaux du bain de tannage, elles contiennent des concentrations extrêmement élevées en chrome trivalent, dépassant largement les seuils autorisés par la réglementation nationale.

Notre objectif est de proposer des technologies propres, efficaces et économiquement viables, permettant non seulement la dépollution des eaux usées, mais aussi le recyclage de l'eau, la récupération des produits chimiques, et la valorisation de la matière organique présente. Ces approches visent à réduire l'impact environnemental des tanneries tout en favorisant une gestion durable des ressources

Chapitre II :

Traitement de Bain d'épilage

Introduction

Le processus de fabrication du cuir transforme les peaux d'animaux en cuir utilisable à travers plusieurs étapes, en commençant par l'épilage-pelange, suivi par le tannage et les opérations de finition. La toxicité des eaux usées de la tannerie est principalement due à la présence de sulfures utilisés au cours de l'étape de d'épilage-pelange, ainsi qu'aux sels de chrome introduits pendant le processus de tannage.

L'étape de d'épilage consiste en un traitement alcalin de l'épiderme et des cheveux avec une forte solution de chaux ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) et de sulfure de sodium (Na_2S), qui décompose la structure des cheveux à la racine pour faciliter leur retrait. Au cours de cette phase, la plupart des composants indésirables tels que les protéines non structurales, les graisses et l'acide hyaluronique sont éliminés. Cependant, l'utilisation de composés soufrés présente plusieurs défis critiques. L'hydrogène sulfuré en particulier, est très toxique et corrosif, ce qui pose un risque grave pour l'infrastructure, en particulier le béton des systèmes d'égouts. En outre, les sulfures ont un impact négatif sur le traitement biologique des eaux usées par l'inhibition de l'activité des bactéries aérobies qui sont essentielles aux processus de bioépuración. Il a été observé que les peaux d'animaux n'absorbent qu'environ 60 % des sulfures (sulfides) introduits au cours de cette étape (Sabrina Tamersit, 2018), conduisant à une forte concentration de produits chimiques dans les eaux usées. Les eaux usées de d'épilage résultantes sont caractérisées par une composition chimique complexe, avec une forte Demande Chimique en Oxygène (DCO) et des concentrations de sulfure dépassant souvent 2 g/l (Sabrina Tamersit, 2018), posant ainsi de gros problèmes environnementaux.

Le problème de l'élimination des sulfures présents dans les eaux usées des tanneries, notamment celles issues des étapes cruciales d'épilage et de pelange, a fait l'objet de nombreuses investigations. Pour y faire face, diverses méthodes ont été explorées au fil du temps. De nombreuses publications scientifiques récapitulent les différentes approches testées, qu'il s'agisse de procédés chimiques (Feng et al., 2007; Sawalha, Al-Jabari, Elhamouz, Abusafa, & Rene, 2020), de techniques basées sur l'action d'organismes biologiques (Doble & Kumar, 2005), ou encore de méthodes de traitement plus innovantes (Mandal, Dasgupta, Mandal, & Datta, 2010; Saxena, Chandra, Bharagava, & 240, 2017) spécifiquement conçues pour retirer les sulfures de ces effluents. Parmi ces options, les 'technologies propres', et plus particulièrement celles impliquant l'utilisation de membranes (Sabrina Tamersit, 2018) sont souvent considérées comme les plus performantes. Elles jouent un rôle essentiel non seulement en termes d'efficacité d'élimination, mais aussi en contribuant activement à la promotion d'une production industrielle plus respectueuse de l'environnement et durable.

Actuellement, la tendance penche vers l'utilisation de technologies combinées ou intégrées (Rameshraj & Suresh, 2011). Ces approches multi-étapes se révèlent particulièrement efficaces pour réduire la concentration des principaux contaminants présents dans les eaux usées de tannerie aux niveaux très bas exigés par les réglementations. Leur adoption généralisée vise à garantir la conformité avec les normes environnementales strictes, mais aussi, de manière tout aussi importante, à atteindre la qualité d'eau requise pour permettre la réutilisation des effluents traités directement dans le processus de pelanage, favorisant ainsi une économie circulaire au sein de la tannerie.

La présente étude s'est donnée pour objectif d'évaluer l'efficacité d'une nouvelle méthode de traitement hybride spécifiquement conçue pour éliminer efficacement les sulfures des eaux usées issues de l'étape d'épilage des tanneries et valorisation de la M.O. Cette approche novatrice combine de manière séquentielle un processus de précipitation suivi d'une lixiviation par oxydation. Le choix de cette combinaison s'explique par le fait que l'oxydation directe des sulfures dans ces eaux usées complexes manque souvent de sélectivité ; une grande partie de l'agent oxydant risque d'être consommée par l'abondante matière organique présente plutôt que par les sulfures ciblés.

Dans notre approche hybride, la phase initiale de précipitation joue un rôle crucial en permettant l'extraction sélective des ions sulfure de la solution liquide. Ensuite, le procédé de lixiviation par oxydation prend le relais : il agit directement sur les ions sulfure, qui sont désormais concentrés dans le précipité (identifié ici comme du ZnS), et les transforme en ions sulfate. L'avantage majeur de cette transformation est que les ions sulfate sont considérés comme non toxiques, contrairement aux sulfures très polluants. Cette méthode présente également un autre avantage significatif : elle contribue à réduire l'accumulation excessive de boues souvent associée aux traitements traditionnels, offrant ainsi une solution plus durable et plus respectueuse de l'environnement pour la gestion des eaux usées de tannerie.

Au sein de cette méthodologie, nous avons spécifiquement proposé l'utilisation d'ions zinc pour réaliser l'étape de précipitation des sulfures. Le zinc a été choisi car sa capacité à précipiter les sulfures est bien connue et largement utilisée (Bahrami, 2006; Sabrina Tamersit, 2018), notamment pour des analyses ou des isollements, en raison de la très faible solubilité du sulfure de zinc (ZnS), caractérisée par un pKs élevé de 24,7. L'un des principaux buts de notre recherche était d'identifier les conditions opérationnelles optimales pour garantir que cette précipitation des sulfures par le zinc soit aussi complète et quantitative que possible. Nous avons d'ailleurs observé que le précipité blanc de sulfure de zinc formé présentait des

variations dans son apparence visuelle et sa vitesse de sédimentation, des caractéristiques qui étaient clairement influencées par le pH de la solution durant la précipitation.

En outre, le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), en milieu acide, est couramment utilisé comme agent de lixiviation oxydant dans diverses applications de recherche (Aydogan, 2006; Bahrami, 2006; Purkait, Mondal, & Das, 2023). Aussi, nous évaluons l'efficacité de H_2O_2 dans la présence de $NaHCO_3$ (catalyseur) pour la lixiviation de ZnS et de l'oxydation des sulfures. Cette évaluation présente une analyse comparative de la réaction de l'efficacité dans différentes conditions expérimentales, qui seront examinés en détail dans les sections suivantes de ce chapitre.

Au-delà des sulfures, le bain d'épilage est également une source majeure d'une charge organique complexe et hétérogène. Cette matière organique est principalement constituée des composants de la peau qui sont solubilisés ou détachés lors du traitement alcalin. La présence de résidus de poils et de fragments épidermiques contribue également à cette charge. Cette abondance de matière organique est la cause principale de la DCO et de la DBO5 très élevées caractéristiques de ces effluents. La gestion de cette pollution organique est cruciale, non seulement pour respecter les normes de rejet, mais aussi dans une perspective de valorisation. Des techniques comme l'adsorption sur des matériaux à haute surface spécifique, tel que le charbon actif, sont explorées comme des moyens potentiels pour capturer et concentrer cette matière organique dissoute ou colloïdale, ouvrant ainsi la voie à des options de traitement, de récupération ou de transformation en ressources valorisables.

II.1. Matériels et méthodes

II.1.1. Réactifs chimiques

Pour nos expérimentations, la solution contenant les ions sulfure (S^{2-}) a été préparée spécifiquement en dissolvant du nonahydrate de sulfure de sodium ($Na_2S \cdot 9H_2O$), qui nous a été fourni par VWR Chemicals avec une pureté de 98%, dans de l'eau distillée pure. Concernant les sources d'ions zinc utilisées dans le processus de précipitation, nous avons ajouté directement sous forme solide différents sels : le chlorure de zinc ($ZnCl_2$), le sulfate de zinc ($ZnSO_4$), le nitrate de zinc ($Zn(NO_3)_2$) et le formiate de zinc ($Zn(COO)_2$). Ces sels solides ont été introduits dans le récipient de réaction (l'éprouvette) au tout début de l'étape de mélange. À noter que, à l'exception du $Na_2S \cdot 9H_2O$ mentionné précédemment, l'intégralité des produits chimiques employés au cours de cette étude étaient de qualité 'pour analyse' (qualité analytique) et provenaient de la société Sigma-Aldrich, basée en Allemagne, garantissant ainsi une pureté d'au moins 99%.

II.1.2. Méthodes d'analyse

Pour caractériser précisément nos échantillons qu'il s'agisse des solutions synthétiques préparées en laboratoire ou des eaux usées réelles de la tannerie plusieurs paramètres clés ont été mesurés. La concentration totale en sulfure (S^{2-}), un indicateur essentiel de la pollution, a été déterminée par titrage iodométrique. Cette méthode repose sur un dosage en retour : une quantité excessive d'iode est ajoutée à l'échantillon, l'iode réagit avec les sulfures, et l'excès d'iode restant est ensuite mesuré par titrage avec une solution de thiosulfate de sodium ($Na_2S_2O_3$), selon les procédures décrites dans les références (Mendoza-Roca, Galiana-Alexandre, Lora-García, Bes-Piá, & technology, 2010; Rodier, Geoffray, & Rodi, 1996). Afin d'évaluer la charge organique globale, nous avons mesuré la Demande Chimique en Oxygène (DCO). Cette analyse a été réalisée en utilisant la méthode standard de reflux au dichromate, impliquant un chauffage de deux heures en milieu acide sulfurique, suivie d'une mesure colorimétrique à une longueur d'onde de 600 nm (Mendoza-Roca et al., 2010).

Parallèlement aux analyses chimiques spécifiques, plusieurs propriétés physiques et chimiques générales ont également été suivies. Le pH a été déterminé à l'aide d'un pH-mètre WTW Inolab série 270 (Allemagne), la turbidité a été mesurée avec un turbidimètre HACH 2100 P (États-Unis), et la conductivité a été enregistrée en utilisant un conductimètre Hanna (Allemagne). Enfin, pour quantifier la concentration de zinc présent dans la solution de lixiviation après traitement, et la matière organique du bain nous avons eu recours à la spectrophotométrie UV-Vis. Les analyses ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre Shimadzu UV-1700 (Japon).

II.1.3. Échantillonnage et caractérisation des effluents d'épilage de la tannerie

Cette étude a été menée par la préparation d'une solution synthétique par dilution d'une solution mère de Na_2S pour atteindre une concentration en sulfure de 2300 mg/L. Les eaux usées de tannerie ont été recueillies à la fin du processus d'épilage auprès de la tannerie, et stockées à 4 °C. L'analyse des eaux usées de la tannerie est présentée dans le Tableau 2.

Le Tableau II.1 présente les principales caractéristiques physico-chimiques des effluents de dépilage de tannerie, en mettant en évidence les niveaux élevés de contamination dans les eaux usées collectées auprès de la tannerie. Ces paramètres montrent clairement que sans traitement adéquat, le rejet de ces effluents pourrait poser un grave risque pour l'environnement.

Tableau II. 1. Caractéristiques du bain d'épilage de tannerie (unité de Batna, Algérie).

Caractéristiques	La valeur moyenne
pH	12,4
Conductivité (mS)	14
Turbidité (NTU)	900
S ²⁻ (mg/l)	2000
DCO (mg/l)	30422

II.1.4. Procédure expérimentale

Les expériences de précipitation ont été réalisées afin d'optimiser les différents paramètres, y compris le choix des agents de précipitation, la vitesse d'agitation et le pH. La procédure consistait en l'ajout de 100 ml d'une solution synthétique contenant 2300 mg/l de sulfure, tout en maintenant un rapport molaire S²⁻/Zn²⁺ fixe de 1 à température ambiante. Les solutions ont été agitées à l'aide d'agitateurs magnétiques pendant une période prédéterminée. Des expériences de précipitation similaires ont également été menées à l'aide d'eaux usées réelles de d'épilage de tannerie dans des conditions similaires.

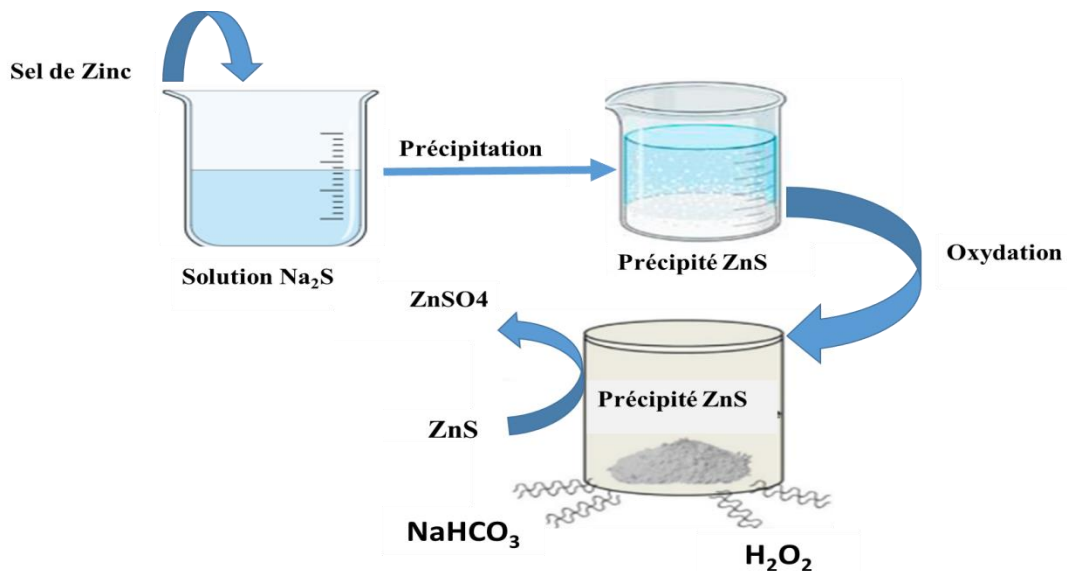


Figure II. 1 Montage expérimentale de traitement du bain d'épilage

II.2. Résultats et Discussion

II.2.1. L'étude d'optimisation (processus de précipitation)

II.2.1.1. L'effet du pH

Étant donné l'influence significative que le pH peut exercer sur la formation et le comportement des précipités, nous avons mené une étude spécifique visant à examiner son effet sur la précipitation et la sédimentation (ou décantation) du sulfure de zinc (ZnS). Pour cette investigation, nous avons travaillé avec des échantillons d'eaux usées synthétiques. La concentration en sulfures (S^{2-}) a été maintenue constante à 2300 mg/l, en utilisant le $ZnCl_2$ comme source d'ions zinc. L'objectif était d'explorer l'impact du pH dans une gamme pertinente.

Nous avons spécifiquement étudié le processus en milieu neutre et alcalin, testant des valeurs de pH allant de 7 à 11, avec une vitesse d'agitation constante de 500 tours/ min. Il est crucial de noter que nous avons délibérément évité de travailler en conditions acides, en particulier à un pH inférieur ou égal à 4. Cette précaution était motivée par deux raisons principales, directement liées aux défis du traitement des effluents réels de tannerie : d'une part, pour prévenir la précipitation des protéines qui sont abondantes dans l'effluent réel d'épilage (et qui précipitent à $pH \leq 4$ en raison de leur caractère amphotère ou zwitterionique) ; d'autre part, et surtout, pour éviter la formation et le dégagement potentiellement dangereux de sulfure d'hydrogène (H_2S), un gaz très toxique qui se forme en milieu acide.

Le pH des échantillons a été soigneusement ajusté aux valeurs souhaitées dans cette plage de 7 à 11 en ajoutant une solution d'acide chlorhydrique (HCl) à 0,1 M. Les résultats détaillés de cette investigation sur l'effet du pH sur la précipitation et la décantation du ZnS sont visualisés et présentés dans la Figure II.2.

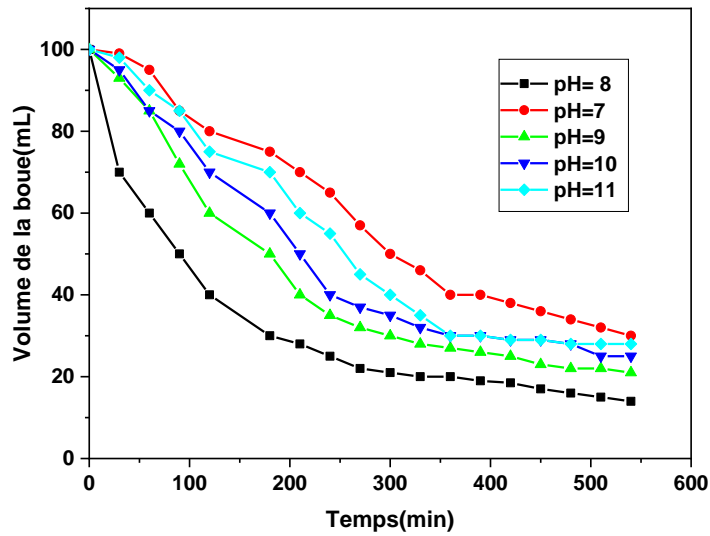


Figure II. 2. Effet du pH sur le taux de dépôt de ZnS

Les résultats de notre étude sur l'effet du pH sur la précipitation et la sédimentation du sulfure de zinc ont clairement montré que le processus était le plus efficace lorsque le pH se situait entre 8 et 9.

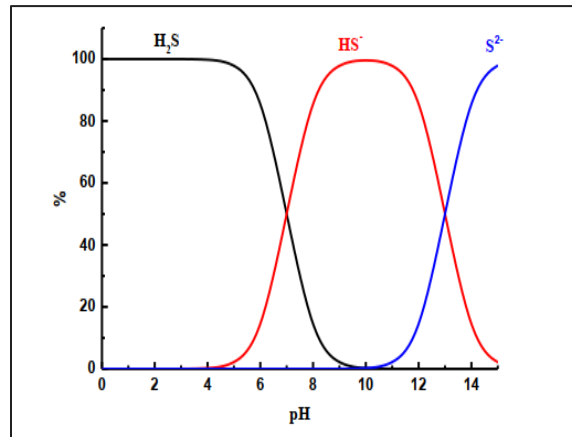
Pour comprendre pourquoi cette plage de pH est optimale, il faut considérer la forme sous laquelle existent les sulfures en solution. Comme l'illustre le diagramme de distribution des espèces (voir Figure II .3a), à un pH de 7, les sulfures sont présents à la fois sous forme d'ions bisulfure (HS^-) et de sulfure d'hydrogène (H_2S). Bien que la précipitation du ZnS puisse encore commencer à ce pH, la présence de H_2S pose un problème majeur : une partie de ce sulfure d'hydrogène, étant gazeuse, peut s'évaporer. Cette volatilisation est très indésirable car elle réduit la quantité totale de sulfure disponible pour réagir avec le zinc, diminuant ainsi le rendement global de la précipitation.

En revanche, lorsque le pH est ajusté dans la plage idéale de 8 à 9, les sulfures existent alors majoritairement sous leur forme ionique HS^- (comme le confirme également la Figure 8a). Dans ces conditions légèrement alcalines, la réaction entre les ions zinc (Zn^{2+}) et les ions bisulfure (HS^-) est non seulement rapide (Prokkola, Nurmesniemi, & Lassi, 2020), mais elle conduit efficacement à la formation du précipité solide de sulfure de zinc (ZnS). La réaction clé impliquée est :

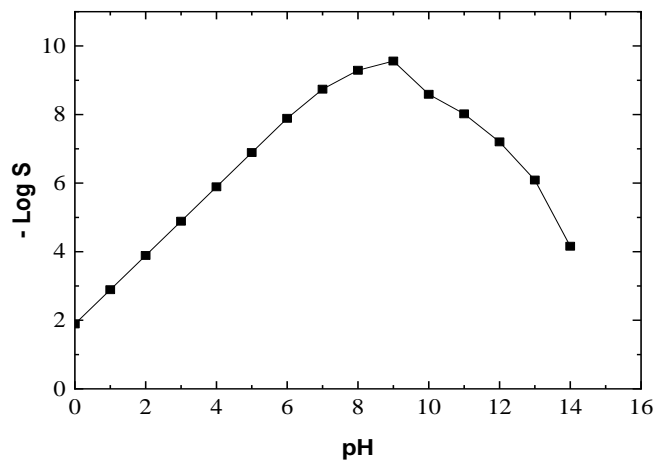


Il est bien établi que le sulfure de zinc (ZnS) forme un précipité d'une très faible solubilité. Cette propriété est quantifiée par une valeur de pKs remarquablement élevée (24,7),

ce qui confirme clairement la forte tendance du ZnS à précipiter sous forme solide lorsque les conditions en solution le permettent. D'ailleurs, l'observation que la précipitation et la décantation sont les plus efficaces spécifiquement entre pH 8 et 9 est pleinement corroborée par les données présentées dans le diagramme de solubilité en fonction du pH (voir Figure II.3.b).



-a-



-b-

Figure II. 3. a. Diagramme de distribution des espèces de sulfure en fonction du pH et **b.**

Schéma théorique des changements de solubilité de ZnS en fonction du pH

Inversement, lorsque le pH de la solution s'élève au-delà de 9, nous avons constaté une diminution de l'efficacité, tant pour la précipitation du sulfure de zinc que pour la vitesse à laquelle le précipité se dépose, comparativement aux performances optimales observées dans la plage de pH 8 à 9. Cette baisse d'efficacité à des pH plus élevés est très probablement due à un changement dans la forme chimique sous laquelle le zinc existe en solution. À mesure que la concentration en ions hydroxyde (OH⁻) augmente avec l'alcalinité croissante, les ions zinc

(Zn²⁺) ne réagissent plus uniquement avec les sulfures. Ils tendent alors à former des 'hydrocomplexes' solubles avec les ions hydroxyde.

Il est bien connu que le zinc peut former principalement deux types de ces complexes anioniques solubles à pH élevé : l'ion tétrahydroxidozincate(II) [Zn(OH)₄]²⁻ et l'ion trihydroxidozincate(II) [Zn(OH)₃]⁻ (Sabrina Tamersit, 2018). Les réactions de formation correspondantes peuvent s'écrire comme suit :



Cette formation est caractérisée par un pK_{d1} de 13,14 (référant à la dissociation du complexe).



Cette seconde formation est caractérisée par un pK_{d2} de 14,66.

La formation de ces espèces complexes solubles a pour conséquence de 'séquestrer' les ions zinc sous une forme qui n'est plus disponible pour réagir avec les ions sulfure (HS⁻). En d'autres termes, la concentration d'ions Zn²⁺ libres, nécessaires à la précipitation du ZnS, diminue drastiquement. Cela a pour effet d'augmenter la solubilité 'apparente' du zinc dans la solution malgré la très faible solubilité intrinsèque du ZnS lui-même. Moins d'ions Zn²⁺ sont disponibles pour former du ZnS solide, ce qui réduit la quantité de précipité formé et, par conséquent, diminue l'efficacité globale de la précipitation et affecte la vitesse de sédimentation.

II.2.1.2. L'effet de la vitesse d'agitation

Le taux d'agitation joue un rôle crucial dans le processus de cristallisation en renforçant à la fois le transfert de masse et le transfert de chaleur, essentiels à l'efficacité de la cristallisation (Susilowati, Karaman, Prayuga, Aruba, & Suprianti, 2023). En outre, il influe également sur la taille et la morphologie des cristaux, qui se produit grâce à l'interaction et au contact entre les cristaux au cours de l'agitation, ce qui affecte leur croissance et leur développement. À température ambiante et à pH 8, l'effet de la vitesse d'agitation sur la cinétique de précipitation du sulfure de zinc a été examiné à différentes vitesses d'agitation (100, 500 et 1000 tr/min), dans des solutions contenant 2300 mg/L de sulfure (avec ZnCl₂).

L'analyse comparative des résultats (Figure II.4) issus des différents tests conduit à la conclusion que l'impact de l'agitation est particulièrement important durant les cinq premières minutes, où l'efficacité de la décantation la plus élevée est observée à une vitesse d'agitation de 1000 tr/min. Cependant, au cours de la phase finale du processus (les cinq dernières minutes), les effets de la décantation sont presque identiques. Par conséquent, il est recommandé de commencer le processus à une vitesse d'agitation de 1000 tr/min pendant les

cinq premières minutes, puis de réduire la vitesse à 500 tr/min pour le reste de la procédure (Du et al., 2015).

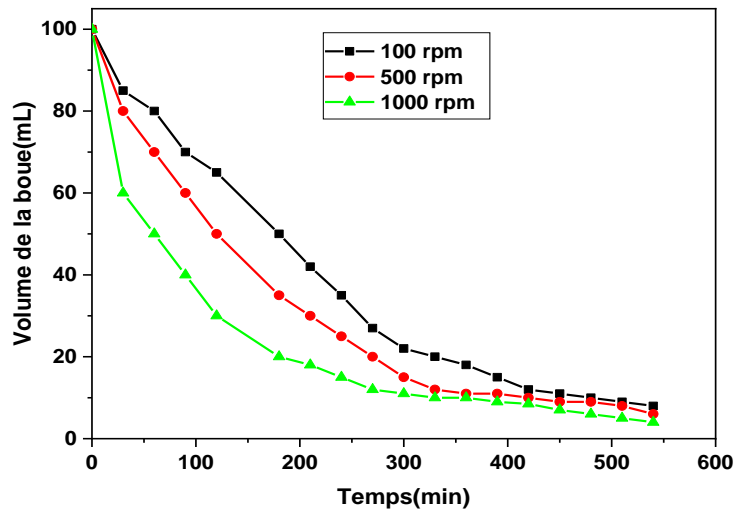


Figure II. 4. Le taux de dépôt de ZnS pour les différentes valeurs de vitesse d'agitation.

II.2.1.3. L'effet de l'agent de précipitation

D'après la littérature, les anions ne participent pas à la réaction chimique lors de la précipitation de ZnS, mais peuvent influencer la charge sur l'agrégation des particules, affectant ainsi leur taux de croissance et leur morphologie (Eshuis, Van Elderen, Koning, Physicochemical, & Aspects, 1999). L'effet des agents de précipitation sur l'élimination du sulfure a été évalué par la mesure du taux de sédimentation des précipités dans des conditions optimales (Misganaw, Akenaw, Getu, & Treatment, 2024). Selon la Figure II.5, le taux de sédimentation avec $ZnSO_4$ et $ZnCl_2$ est significativement plus élevé par rapport aux deux autres agents. Ceci est dû à la nature granulaire, dense et facilité décantable des boues produites par $ZnSO_4$ et $ZnCl_2$. En revanche, les boues formées par $Zn(NO_3)_2$ et $Zn(COO)_2$ sont gélatineuses, et plus difficiles à filtrer.

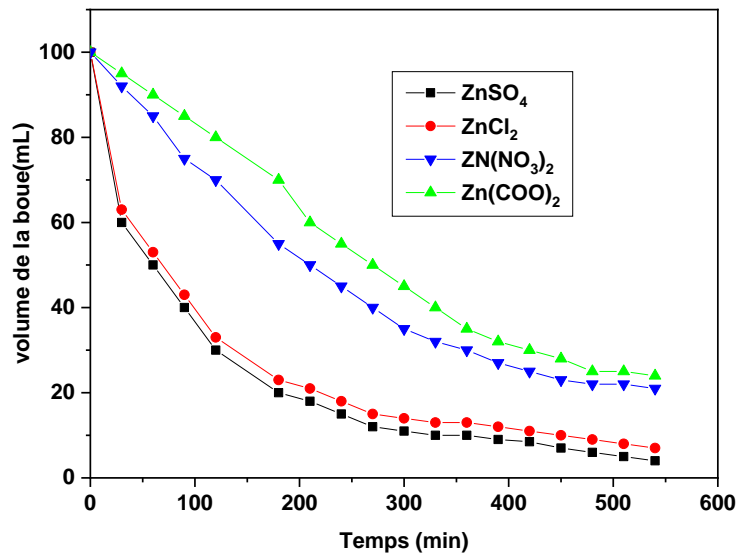


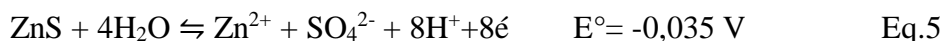
Figure II. 5. Le taux de dépôt de ZnS pour les différents agents précipitants et l'effet des agents de précipitation sur la suppression du sulfure .

II.2.2. La Lessivage oxydatif du ZnS à l'aide de H₂O₂

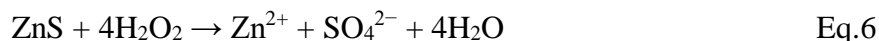
Le peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) est reconnu comme un agent oxydant particulièrement efficace, affichant un potentiel d'oxydoréduction standard élevé de 1,77 V (Sokić et al., 2019), Cependant, il possède un avantage notable, notamment lorsqu'il est utilisé pour l'oxydation de minéraux sulfurés, est que le seul produit de réaction généré est l'eau. Cette caractéristique en fait une option 'propre' pour de nombreuses applications (Bahrami, 2006).

Ce potentiel redox élevé de 1,77 V confère au peroxyde d'hydrogène une capacité d'oxydation suffisante pour agir sur la quasi-totalité des sulfures métalliques (Sokić et al., 2019). Appliqué à notre cas spécifique, le potentiel d'oxydoréduction de la paire H₂O₂/H₂O (1,77 V) est largement supérieur à celui de la transformation SO₄²⁻/ZnS (-0,035 V). La différence de potentiel standard (ΔE°) pour la réaction entre ZnS et H₂O₂ est donc positive et significative : $\Delta E^\circ = 1,77 \text{ V} - (-0,035 \text{ V}) = 1,805 \text{ V}$. Étant donné que cette différence de potentiel est positive ($\Delta E^\circ > 0$), cela indique clairement que la réaction d'oxydation du sulfure de zinc par le peroxyde d'hydrogène est thermodynamiquement spontanée dans les conditions standard.

Cette oxydation spontanée du ZnS par H₂O₂ se déroule selon une série de transformations chimiques, qui seront détaillées à travers les réactions suivantes :



La réaction globale d'oxydation du ZnS par le peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) en milieu acide peut être représentée par l'équation suivante:



Bien que le peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) soit un agent oxydant puissant, son efficacité peut être significativement améliorée par catalyse. Selon la littérature scientifique, le bicarbonate de sodium (NaHCO₃) est couramment employé comme catalyseur en présence de H₂O₂ (Aharon et al., 2023), notamment parce que ses ions bicarbonate sont connus pour activer efficacement le peroxyde d'hydrogène lui-même.

Dans cette partie de notre étude, nous avons spécifiquement investigué un processus d'oxydation par le peroxyde d'hydrogène catalysé par le NaHCO₃. L'objectif était d'évaluer son potentiel pour la dissolution du précipité de sulfure de zinc (ZnS) et l'oxydation ultérieure des sulfures contenus (Jawad, Chen, & Yin, 2016; Richardson, Yao, Frank, & Bennett, 2000). Notre recherche a porté sur l'examen de l'influence de plusieurs paramètres clés : les quantités de NaHCO₃ utilisées, le volume de peroxyde d'hydrogène ajouté, et le temps de mélange, afin de comprendre comment ces variables affectent la dissolution et l'oxydation du ZnS. Au cours de la mise en place expérimentale de base, nous avons travaillé avec une solution ayant une concentration en solides de 100 mg pour 20 ml de liquide, et le mélange a été agité pendant 10 minutes. L'expérience débutait par l'ajout de 0,03 g de NaHCO₃. Nous avons suivi l'évolution du processus de lixiviation (dissolution et oxydation) du ZnS en analysant la turbidité de la solution au cours du temps.

Les résultats obtenus soulignent le rôle crucial joué par le catalyseur dans l'oxydation des sulfures, comme le met en évidence la Figure II.6. L'utilisation de NaHCO₃ en combinaison avec le peroxyde d'hydrogène améliore considérablement l'efficacité de H₂O₂ en tant qu'agent oxydant. Cet accroissement de performance s'explique par une accélération notable de la vitesse de réaction et une amélioration de la sélectivité envers les sulfures. Les chiffres sont éloquents : nous avons observé une nette augmentation de l'efficacité de l'oxydation, passant de 55 % sans catalyseur à un taux impressionnant de 90 % suite à l'ajout de NaHCO₃. Les mécanismes précis par lesquels NaHCO₃ exerce cette action catalytique sont multiples. D'une part, le bicarbonate de sodium agit comme un agent tampon (M. Zhang et al., 2024), contribuant à maintenir un environnement de pH stable et optimal pour l'activité du peroxyde d'hydrogène et prévenant ainsi sa décomposition inutile et prématurée. D'autre part, NaHCO₃ est également connu pour favoriser la génération d'espèces réactives de l'oxygène encore plus puissantes, notamment les radicaux hydroxyles (Liu et al., 2021), qui sont capables d'accélérer considérablement l'oxydation de composés comme le ZnS. De plus,

plusieurs études suggèrent que NaHCO_3 peut améliorer le transfert d'oxygène dissous dans le milieu réactionnel (Aharon et al., 2023; Shilov, Yusov, Fedoseev, Peretrukhin, & Delegard, 2008). L'amélioration de ce transfert est bénéfique pour l'efficacité globale du processus de lixiviation et contribue de manière significative à l'augmentation observée de l'efficacité de l'oxydation.

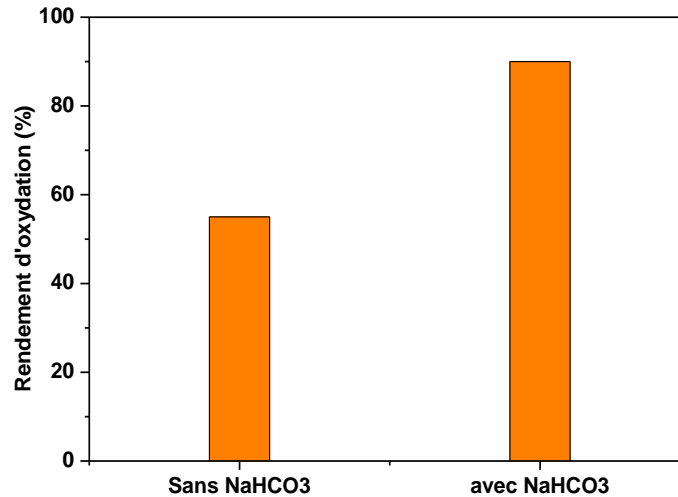


Figure II. 6. Lessivage oxydatif du ZnS avec et sans catalyseur.

Dans notre étude, l'étape de lixiviation du ZnS, réalisée avec du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) et catalysée par le NaHCO_3 , a permis d'atteindre un rendement impressionnant d'environ 90 %. Pour situer la performance de notre méthode, il est intéressant de comparer ces résultats à ceux rapportés dans la littérature pour des processus similaires. Par exemple, Shams Latif (Latif, 2017) a obtenu une efficacité de lixiviation de 87 % pour la dissolution du ZnS en utilisant du peroxyde d'hydrogène en milieu acide sulfurique. Bien que ce résultat soit très proche du nôtre, notre système catalysé par NaHCO_3 a démontré une efficacité légèrement supérieure. Une autre étude par Nima Sadeghi (Sadeghi, Moghaddam, & ILKHCHI, 2017), qui a également employé H_2O_2 en présence d'acide sulfurique, a quant à elle rapporté un rendement significativement plus faible, de l'ordre de seulement 60 %. La différence marquée entre le résultat de Sadeghi et le nôtre suggère fortement que la présence du catalyseur NaHCO_3 dans notre protocole a joué un rôle déterminant et critique, nous permettant d'atteindre une efficacité de lessivage considérablement plus élevée que dans ce cas d'oxydation en milieu acide sans ce catalyseur spécifique.

La littérature met également en évidence l'importance du type de catalyseur utilisé. À titre de contraste, R. Zárate-Gutiérrez et al. (Zárate-Gutiérrez, Gregorio-Vázquez, & Lapidus,

2015) ont observé que le ZnS ne se dissolvait pas du tout lorsqu'ils utilisaient du peroxyde d'hydrogène en présence de citrates. Ce résultat souligne que tous les additifs ne sont pas capables de catalyser efficacement cette réaction et que le choix du catalyseur est primordial pour l'efficacité du lessivage du ZnS.

En comparant nos résultats à ces études, il est clair que l'ajout de NaHCO_3 dans notre expérience a significativement amélioré à la fois le taux d'oxydation et la dissolution du ZnS. Notre méthode démontre que NaHCO_3 est un catalyseur plus efficace pour cette réaction que ne l'étaient les citrates dans les conditions testées par Zárate-Gutiérrez (Zárate-Gutiérrez et al., 2015), conduisant à une augmentation marquée de l'efficacité globale du processus d'oxydation et à un rendement de récupération élevé.

II.2.2.1. L'effet du temps de mélange

La Figure II.7 offre une illustration claire de l'impact du temps de mélange sur l'efficacité de la lixiviation du sulfure de zinc (ZnS). Cette expérience a été menée en utilisant du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), le processus étant facilité par l'ajout de 0,03 g de NaHCO_3 et réalisé à température ambiante. L'analyse de la figure montre que la présence combinée de H_2O_2 et de NaHCO_3 joue un rôle crucial dans le déroulement de la lixiviation. On observe notamment une augmentation remarquablement rapide du taux d'extraction du zinc durant les premières minutes du processus, plus précisément au cours des quatre premières minutes. Cette cinétique initiale très rapide suggère que l'oxydation du ZnS en sulfate de zinc soluble (ZnSO_4) se déroule avec une grande rapidité.

Cette accélération notable de la vitesse d'oxydation peut être attribuée à l'effet catalytique exercé par le NaHCO_3 en synergie avec le H_2O_2 . L'interaction entre ces deux réactifs n'agit pas seulement pour accélérer la réaction chimique (l'oxydation du sulfure), mais elle améliore également l'efficacité globale du processus de lixiviation en facilitant le passage du zinc de la phase solide à la phase liquide.

Par conséquent, cette observation met fortement en évidence l'importance capitale d'optimiser les conditions opérationnelles comme le temps de mélange, les concentrations des réactifs, etc. lors de l'application de ces agents. Une optimisation fine est essentielle pour exploiter au maximum l'effet synergique entre le peroxyde d'hydrogène et le bicarbonate de sodium et ainsi obtenir les meilleurs résultats possibles en termes de lixiviation du ZnS.

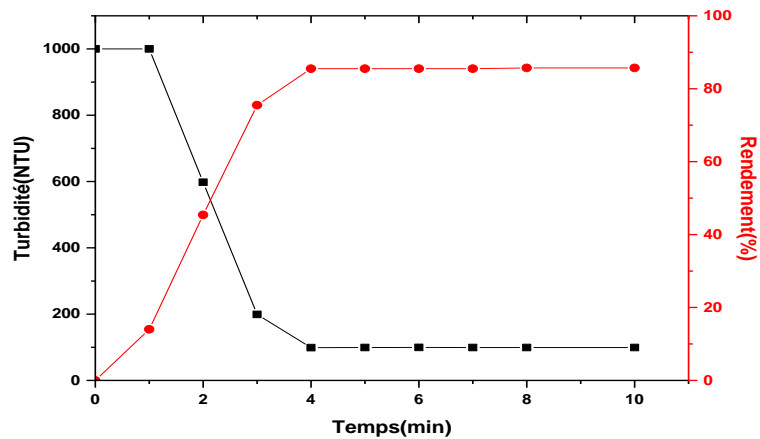


Figure II. 7. Effet du temps de mélange sur l'oxydation/la lixiviation des sulfures.

II.2.2.2.L' effet de la quantité de NaHCO_3

L'effet de la variation des quantités de NaHCO_3 sur la lixiviation de 100 mg de boues de ZnS a été étudié en utilisant des quantités allant de 0,01 à 0,05 g de NaHCO_3 à température ambiante dans une solution contenant 20 mL de peroxyde d'hydrogène à 30 % pendant quatre minutes. Selon la Figure II.8, l'efficacité du lessivage du ZnS a augmenté avec l'augmentation de la quantité de NaHCO_3 . Dans la gamme étudiée, 0,04 g a été identifié comme la quantité optimale pour une efficacité de lessivage maximale. Cette constatation suggère qu'il existe un équilibre optimal entre le catalyseur et les réactifs, où un excès ou un manque de catalyseur peut réduire l'efficacité de la lixiviation du ZnS.

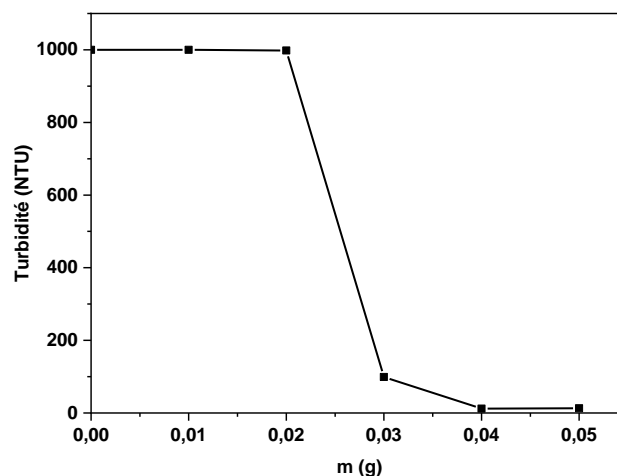


Figure II. 8. Effet de la quantité de NaHCO_3 sur l'oxydation/la lixiviation des sulfures.

II.2.2.3. L'effet du volume de H₂O₂

Pour évaluer l'impact du volume de H₂O₂ sur l'efficacité du lessivage du ZnS, des expériences ont été menées avec des variations de volumes de H₂O₂ allant de 2,5 à 25 mL à température ambiante dans des solutions contenant 0,04 g de NaHCO₃ pendant une période de quatre minutes. La Figure II.9 montre une augmentation constante de l'efficacité de dissolution, illustrée par une diminution importante de la turbidité de 1000 NTU à 12,1 NTU lorsque la dose de H₂O₂ augmente de 5 à 10 ml. Étant donné que 10 mL de H₂O₂ suffisent pour atteindre une dissolution quasi complète (99 %), cette dose est considérée comme optimale.

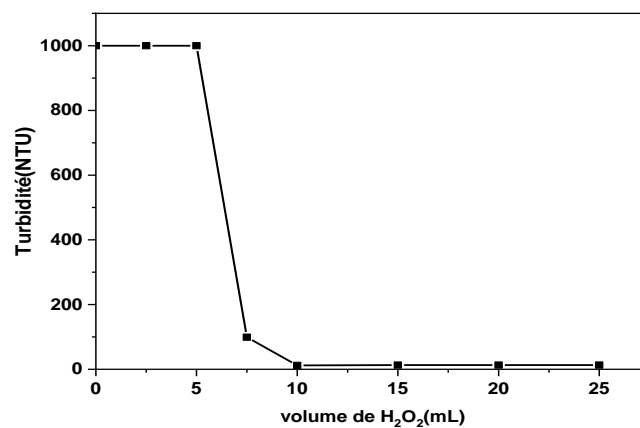


Figure II. 9. Effet du volume de H₂O₂ sur l'oxydation/la lixiviation des sulfures.

II.2.3. Traitement des eaux usées réelles

Afin d'évaluer l'efficacité de cette méthode de traitement dans des applications concrètes, les eaux usées issues du processus de d'épilage de la tannerie (Tableau II.2) ont été sélectionnées. Lors de cette expérience, les conditions optimales identifiées à partir du traitement de la solution synthétique ont été appliquées.

Tableau II. 2. Caractéristiques des eaux usées de d'épilage de tannerie avant et après précipitation du ZnS.

Caractéristiques	Avant précipitations	Après précipitation
<i>pH</i>	12,4	8,11
Conductivité (mS)	12,02	8,78
Turbidité (NTU)	825	99
S ²⁻ (mg/l)	2050	61
DCO (mg/l)	24800	18200

Nos résultats ont montré une très haute efficacité dans l'extraction des ions sulfure, atteignant 94,77 % (comme détaillé dans le Tableau II. 2). Parallèlement, nous avons également observé des réductions significatives du pH et de la turbidité.

II.2.4. Caractérisation FTIR

L'analyse comparative par spectroscopie FTIR (Figure II.10) des précipités de ZnS obtenus à partir d'eaux usées synthétiques (ligne noire) et réelles (ligne rouge) révèle des profils spectraux globalement très similaires. Cette similarité est un indicateur crucial.

Nous avons identifié les pics caractéristiques : celui à 3245 cm^{-1} (élongation O–H de l'eau adsorbée), la bande à 1627 cm^{-1} (flexion H–O–H de l'eau), et les vibrations spécifiques du ZnS entre 420 et 550 cm^{-1} . Ces attributions sont en accord avec la littérature (Kiani, Haghighatzadeh, Polymers, & Materials, 2021; Tabatabai Yazdi, Iranmanesh, Khorasanipour, & Saeednia, 2019; S Tamersit, 2009).

La forte correspondance entre les spectres du ZnS provenant de milieux si différents confirme la haute qualité et la pureté du précipité obtenu. Cela signifie que notre méthode a efficacement précipité le ZnS sans incorporer massivement d'autres composés présents dans les eaux usées réelles, comme la matière organique. En conséquence, les eaux usées après élimination du précipité de ZnS sont riches en matière organique qui, n'ayant pas co-précipité, est potentiellement plus propre et valorisable.

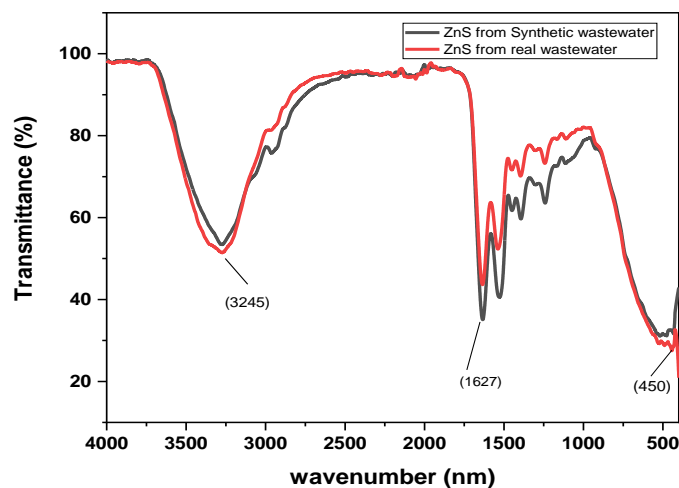


Figure .II. 10. Spectres FTIR du ZnS provenant d'eaux usées synthétiques et réelles de d'épilage.

En outre, le lessivage du ZnS à l'aide de H_2O_2 en présence de NaHCO_3 comme catalyseur, dans des conditions optimales, a conduit à une oxydation/un lessivage important du sulfure en sulfate (97 %) en seulement 4 minutes de temps de mélange. De plus, la solution

de sulfate de zinc peut être réutilisée lors de cycles ultérieurs de précipitation du sulfure, offrant un avantage distinct et bénéfique à l'ensemble du processus de traitement.

II.2.5. Evaluation de la matière organique azotée résiduelle

Après séparation des sulfures par le sel de zinc, on a diminué le pH de la solution restante à pH= 4 utilisant un acide fort (HCl). A pH= 4 les protéines sont précipitées (au voisinage de pH isoélectrique). Ensuite on a effectué une filtration pour séparer la boue protéique.

Les résultats dans le tableau II.3 montre néanmoins une DCO résiduelle élevée (2320 mg/l), attribuée à la présence de composés organiques hydrosolubles non précipités, tels que des acides aminés (200 mg/l) et des polypeptides de faible masse molaire (3,2 g/l). Ces composés, encore en solution à pH 4, ne précipitent pas en raison de leur faible poids moléculaire ou de leur éloignement de leur point isoélectrique. Ainsi, bien que la précipitation isoélectrique permette une récupération efficace des protéines totales, une partie significative de la charge organique demeure sous forme dissoute, ce qui justifie le maintien d'une DCO élevée.

En conclusion, cette méthode permet une réduction significative de la charge en sulfures et une récupération partielle de la matière organique sous forme de boues protéiques.

Tableau .II. 3. Caractéristiques de l'eau résiduaire du bain d'épilage pelanage après élimination des sulfures et diminution de pH et du gâteau protéique obtenu

Paramètre	pH	S ²⁻	Couleur	Masse	DCO	Teneur en Acides aminés	Teneur en polypeptides
Surnageant	4	Absence	Limpide et incolore	/	2320 mg/l	200 mg/l	3,2 g/l
Gâteau protéique	/	/	Gris-clair	10 g/l	/	/	/

Conclusion

Le traitement des eaux usées de dépilage provenant d'une tannerie algérienne (unité de Batna) a été réalisé à l'aide d'un procédé de lixiviation par précipitation chimique et oxydation.

Tout d'abord, une extraction sélective du sulfure a été obtenue par précipitation chimique dans des conditions optimisées, entraînant une réduction de 95 % des ions sulfure. L'intégration du procédé de lixiviation par oxydation avec la précipitation chimique a renforcé l'élimination du sulfure, atteignant jusqu'à 98 %, tout en empêchant la production de boues.

De plus, la solution de $ZnSO_4$ peut être recyclée pour être utilisée dans un nouveau cycle de précipitation.

Chapitre III :

Traitement de Bain Déchaulage

Introduction

Le traitement des eaux dans l'industrie du cuir génère des eaux usées complexes, particulièrement riches en ammonium (NH_4^+) et calcium, en raison de l'utilisation de composés d'ammonium et de calcium dans le processus de décaulage (A. Bhardwaj, S. Kumar, & D. J. W. Q. R. J. Singh, 2023b). Ces eaux usées, qui peuvent atteindre des concentrations d'ammonium supérieures à 1500 mg/L (Y. Ye et al., 2018), sont caractérisées par une forte demande chimique en oxygène (DCO) et biologique en oxygène (DBO), ainsi qu'une teneur élevée en calcium. Ces caractéristiques rendent le traitement et l'élimination de ces polluants particulièrement difficiles, tout en posant des risques significatifs pour l'environnement et la santé publique. En effet, l'ammonium, surtout sous forme d'ammoniac (NH_3), est hautement toxique pour les organismes aquatiques et peut causer de graves problèmes de santé en cas d'exposition prolongée.

Dans ce contexte, plusieurs stratégies ont été proposées pour éliminer efficacement l'ammonium et le calcium des eaux usées de l'industrie du cuir. L'une des méthodes les plus prometteuses est l'échange d'ions, en particulier l'utilisation de résines échangeuses d'ions, qui ont montré une efficacité significative dans la réduction de ces polluants. Parmi les résines les plus étudiées, les résines échangeuses d'ions fortement acides ont fait l'objet de nombreuses recherches en raison de leur capacité à capturer efficacement les ions ammonium et calcium.

Ce chapitre expérimental présente une étude détaillée de l'utilisation d'une nouvelle résine cationique, **PuroliteC100 E**, pour l'élimination de l'ammonium et du calcium dans les eaux usées issues des bains de décaulage. Cette résine, appartenant au groupe des polystyrènes sulfonés, se distingue par sa grande stabilité physique, chimique et thermique, ainsi que par sa capacité d'échange ionique élevée et sa cinétique d'échange rapide.

L'objectif de cette étude est d'évaluer expérimentalement l'application d'un procédé hybride combinant l'échange d'ions et la précipitation pour la séparation sélective et la récupération de l'ammonium et du calcium à partir des effluents du bain de décaulage. Les principaux objectifs sont de faciliter la réutilisation de l'eau ainsi que des ions ammonium et calcium. L'étude expérimentale de la séparation du calcium et de l'ammonium par résine échangeuse d'ions a été menée en analysant divers paramètres opérationnels, tels que le débit, le pH et la concentration initiale de calcium, afin de déterminer les conditions optimales pour maximiser l'efficacité de l'échange d'ions. Parallèlement, la faisabilité et l'efficacité de la récupération du calcium dans la résine par NaCl, suivie de sa précipitation sous forme de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, ont été évaluées pour envisager sa réutilisation dans l'industrie du tannage, notamment pour l'épilage. Par ailleurs, l'ammonium, qui n'est pas retenu dans la résine,

pourrait être réutilisé dans l'industrie du décaulage ou pour reconditionner la résine ; cette efficacité basée sur l'ordre d'affinité d'échange de cations. $Ca^{2+} > NH_4^+ > K^+ > Na^+$

III.1. Matériels et Méthodes

III.1.1. Résine échangeuse cationique Purolite C100 E

C'est une résine commerciale utilisée pour l'adoussissement de l'eau, constitué de sulfonates de polystyrène, un polymère contenant des groupements fonctionnels sulfones – SO_3H , greffées sur les cycles benzéniques, l'échange cationique se fait par déplacement de l'atome Na^+ liée au groupement sulfone, la résine se présente sous forme de perles, d'un diamètre moyen de 1mm, et de texture microporeuse permettant une très grande surface de contact . Les propriétés physiques et chimiques de la résine sont présentées dans le Tableau 1.

Tableau III. 1. Propriétés de la résine Purolite C100 E

Paramètre	Valeur
Poids d'expédition (environ)	800–840 g/l
Capacité d'échange totale (meq/g) :	3,5
Forme ionique telle qu'expédiée	Na
Groupe fonctionnel	Acide sulfonique

III.1.2. Produits chimiques

Tous les produits chimiques utilisés dans cette étude étaient de haute pureté et ont été acquis auprès de Sigma-Aldrich. Les produits chimiques utilisés pour la préparation des solutions synthétiques comprennent :

1. **Chlorure d'ammonium (NH_4Cl)**, pureté de 99,5 %,
2. **Chlorure de calcium ($CaCl_2$)**, pureté ≥ 99 %,
3. **Chlorure de sodium ($NaCl$)**, pureté de 99,9 %.

III.1.3. Conditionnement de la résine échangeuse d'ions

La résine Purolite C100 E a été conditionnée pour l'échange d'ions en la plaçant dans une solution de chlorure d'ammonium (NH_4Cl) à 5 % pendant 24 heures. Après cette période de conditionnement, la résine a été soigneusement rincée à l'eau distillée jusqu'à neutralité et polymérisée à 105 °C pendant 24 heures pour assurer une stabilité optimale.

III.1.4. Préparation des solutions synthétiques d'eaux usées

Une solution d'eaux usées synthétiques a été préparée pour simuler les effluents du bain de déchaulage. Pour cela, 4,5 g de NH_4Cl et 1,2 g de CaCl_2 ont été dissous dans 1 litre d'eau distillée, obtenant ainsi des concentrations de 4500 mg/l de NH_4^+ et 1200 mg/l de Ca^{2+} , ce qui simule les concentrations observées dans les effluents industriels typiques

III.1.5. Méthode d'analyse

Les solutions obtenues ont été analysées pour déterminer les concentrations résiduelles de calcium en utilisant des techniques analytiques standard, titrage par l'EDTA en utilisant le murexide comme indicateur.

L'efficacité d'élimination du Ca^{2+} a été calculée à l'aide de la formule suivante :

$$R = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

C_0 et C_e représentent respectivement la concentration initiale et la concentration à l'équilibre de Ca^{2+} dans la solution (mg/L).

III.1.6. Expériences d'échange d'ions (Protocole expérimentale)

Le protocole expérimental pour la séparation et récupération de l'ammonium et de calcium sur une colonne de résine échangeuse d'ions consiste à préparer une colonne de 2,5 mm de diamètre et 12,5 cm de hauteur, remplie avec une masse de résine active sous forme de NH_4^+ . La solution contenant les cations à séparer est ensuite percolée à travers la colonne, où le calcium est retenu sur la résine en fonction de leurs affinités spécifiques. Après l'injection de la solution dans la résine, l'ammonium n'est pas retenu, tandis que le calcium se fixe sur la résine. Le calcium adsorbé est ensuite élué à l'aide d'une solution de NaCl à 10 %. Après cette élution, le calcium est précipité en ajoutant de l'hydroxyde de sodium (NaOH), ce qui permet de le récupérer sous forme de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Les fractions d'élution sont analysées pour déterminer la concentration de calcium, permettant ainsi d'évaluer l'efficacité de la séparation. Ce procédé repose sur le contrôle du pH, de la concentration de calcium et du débit pour optimiser les résultats de séparation.

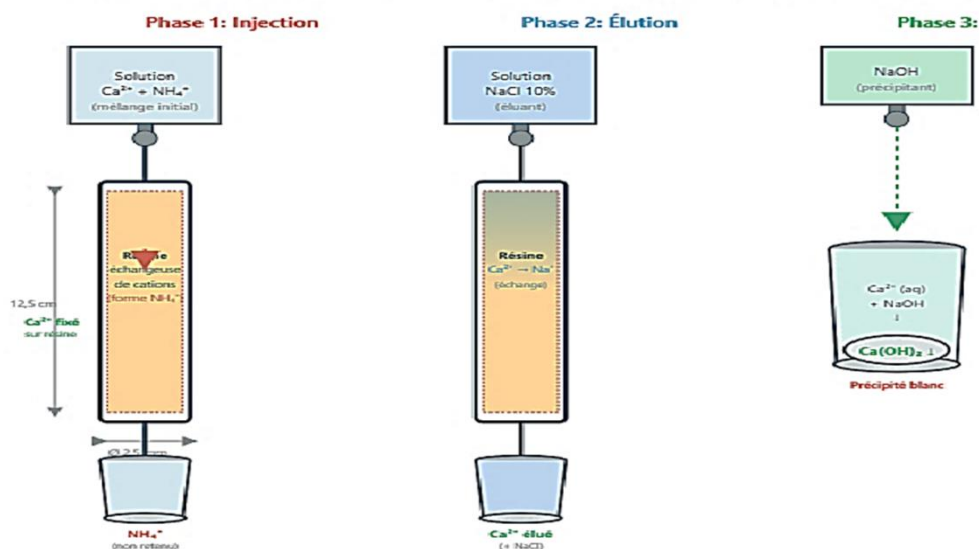


Figure III.1. Montage expérimentale de traitement du bain décaulage

III.2. Résultats et discussion

III.2.1. Application de l'échange d'ion sur solution synthétique

III.2.1.1. Influence de quelques paramètres physico-chimiques sur l'élimination du Ca²⁺ par résine échangeuse d'ions

Au cours de cette étude nous avons réalisé plusieurs types d'essais en faisant varier certains paramètres physico-chimiques pouvant influencer l'efficacité du procédé. Nous avons étudié l'effet du débit de circulation et le pH de la solution à traiter, la concentration initiale du Ca²⁺ dans la solution à traiter.

III.2.1.1.1. Effet du débit sur l'efficacité d'élimination de calcium

Le débit est un des paramètres les plus importants dont dépendent les performances du procédé. Ce paramètre influe en effet sur la cinétique de permutation des ions dans la résine et sur leur cinétique de transfert. Généralement le transfert de matière solution – surface du grain s'effectue en deux étapes principales :

- **Solution – surface du grain :** La force motrice de ce transfert est le ΔC , le gradient de concentration, qui est régi par la loi de Fick
- **Surface – site échangeur d'ions :** Cette deuxième étape est chimique et régie par l'équilibre thermodynamique ($\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{NH}_4^+$). Sur les sites échangeurs d'ions du grain ; cet équilibre est en faveur de Ca^{2+} , dont l'affinité pour le site échangeur est très élevée à cause de sa tri valence.

Ces phénomènes interconnectés d'écoulement, de transfert de masse et de réaction sont bien illustrés en chromatographie liquide par l'équation et la courbe de Van Deemter. La

hauteur équivalente à un plateau théorique (HEPT), inversement proportionnelle à l'efficacité, présente un minimum à une vitesse d'écoulement optimale (u) ou débit. Une dynamique similaire est à l'œuvre dans notre colonne échangeuse d'ions, où le débit est un paramètre facilement ajustable.

La courbe de la figure III.2 montre un rendement maximal de 99 % à un débit optimal de 4,5 ml/min pour 5g de résine et 250 ml de solution à traiter. Il est important de noter que ce débit optimal peut varier si les dimensions de la burette ou la taille des billes de résine sont modifiées.

À des débits plus faibles, le rendement diminue car le régime d'écoulement reste laminaire, ce qui entraîne une couche limite hydrodynamique plus épaisse. À mesure que le débit augmente, l'épaisseur de cette couche limite (δ) diminue, ce qui entraîne un flux (J) accru de transfert de Ca^{2+} jusqu'à atteindre son rendement maximal de 99,5 % à un δ minimal et au débit optimal identifié.

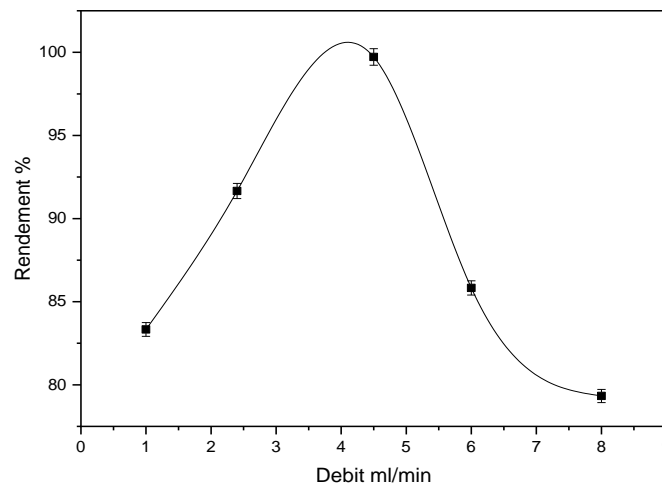


Figure III. 2. Effet du débit sur l'élimination (%).

III.2.1.1.2. Effet du pH sur l'efficacité d'élimination de calcium

Le pH de la solution influence de manière significative sur le processus de l'échange d'ion. Il peut affecter à la distribution de calcium et de l'ammonium. Afin d'examiner comment le pH influence la capacité échange sur la résine Purolite C100E, des expériences en colonne ont été réalisées avec une concentration fixe de calcium de 1200 mg/l et 4500 mg/l sur une plage de pH allant de 2 à 8.

La figure III. 3 illustre que l'efficacité d'élimination du calcium sur la résine Purolite C100 E est indépendante des niveaux de pH étudiés. Cette observation suggère que les variations de pH n'influencent pas de manière significative la capacité d'élimination du

calcium par la résine. D'un point de vue théorique, on peut conclure que le pH optimal pour l'extraction des ions Ca^{2+} se situe en dessous de 8. Cependant, à des pH supérieurs à 8, la formation de l'espèce NH_3 (Vois la figure III. 4) entraîne un changement dans la composition de la solution à traiter. Ces prévisions théoriques sont en accord avec les résultats expérimentaux (Figure 2), qui montrent que l'efficacité de récupération du Ca^{2+} était supérieure à 90 % pour des valeurs de pH comprises entre 2 et 8.

L'efficacité d'élimination du Ca^{2+} commence à diminuer. Cette diminution peut être attribuée à la formation de complexes hydroxycalciques, tels que $\text{Ca}(\text{OH})^+$, qui sont moins disponibles pour l'échange d'ions. Ce phénomène a été documenté dans la littérature, indiquant que des niveaux de pH plus élevés entraînent une concurrence accrue entre les ions hydroxyde et les ions calcium pour les sites de liaison sur la résine, entravant ainsi le processus d'échange d'ions (Stumm & Morgan, 1996).

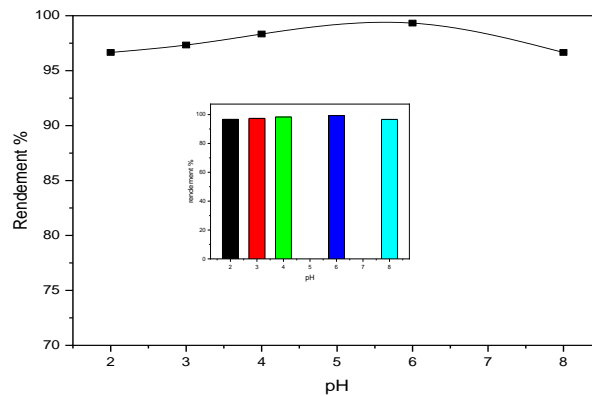


Figure III. 3. Effet du pH sur l'efficacité d'élimination de Ca^{2+}

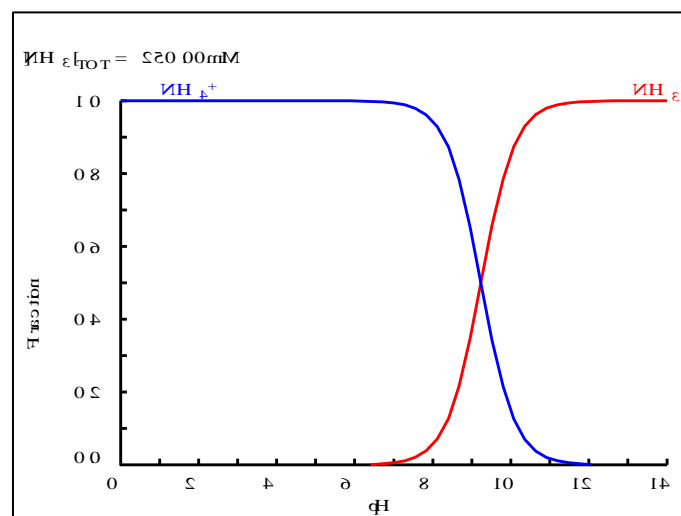


Figure III. 4. Diagramme de répartition des espèces de NH_4^+ par logiciel Hydra-Medusa.

III.2.1.1.3. Effet de la concentration initiale de Ca^{2+}

La concentration initiale de Ca^{2+} variait de 1200 à 20000 mg/l. Cependant, la quantité de résine utilisée était largement excédentaire, avec une masse de 5 g et un volume traité de 250 ml. Les résultats concernant la relation entre la concentration de calcium retenue $[\text{Ca}^{2+}]_x$ et la concentration initiale $[\text{Ca}^{2+}]_0$ sont présentés dans le Tableau III.2 et la Figure III.5.

Cette relation est illustrée par la pente de la courbe. La pente de la courbe linéaire de la Figure 6 représente le rapport ou le coefficient de distribution résine-solution, évalué par R (%), qui variait entre 98 et 100 %. L'efficacité maximale d'élimination a été obtenue avec $R \approx 100\%$ à une concentration initiale de Ca^{2+} de 7200 mg/l (voir Tableau III.2).

Des recherches similaires ont démontré que les résines échangeuses d'ions peuvent atteindre des efficacités d'élimination significatives pour les ions cibles, en particulier dans des environnements avec des concentrations ioniques variables (Q. Chen, Ma, Zhang, Wu, & Xu, 2018; Vicente-Martínez, Caravaca, & Soto-Meca, 2020). La corrélation observée entre les concentrations initiales en calcium et les quantités retenues suggère que la performance de la résine est robuste et capable de s'adapter aux changements de concentration sans perte significative d'efficacité.

Tableau III. 2. Résultats expérimentaux sur les effets de la concentration initiale de Ca^{2+}

$[\text{NH}_4^+]$	$[\text{Ca}^{2+}]_0$	$[\text{Ca}^{2+}]_R$	R%
0.25mol/l	0,03mol/l	10^{-4} mol/l	99,66%
0.25mol/l	0,18mol/l	$2,10^{-4}$ mol/l	99,88%
0.25mol/l	0,3mol/l	0,0027mol/l	99,10%
0.25mol/l	0,5mol/l	$7,10^{-4}$ mol/l	98 %

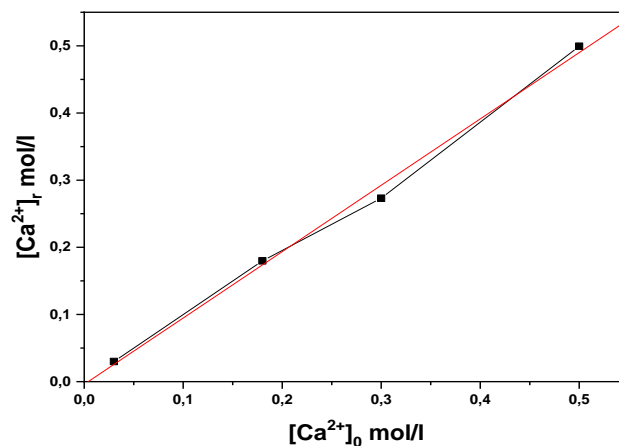


Figure III. 5. Les effets de la concentration initiale.

III.2.1.2. Régénération de la résine sature en calcium

La régénération de la résine, une fois saturée en ions calcium, a été effectuée en utilisant des solutions de NaCl à 5 % et de NH₄Cl à 5 % et 10 %. Cette procédure a été réalisée à un débit contrôlé de 4,5 ml/min. La concentration en calcium dans la solution résultante a été mesurée pour calculer le pourcentage de régénération.

Les expériences ont démontré que les résines Purolite C100 E saturées en NH₄⁺ pouvaient être efficacement régénérées en utilisant des solutions de NH₄Cl comme agent régénérant. L'augmentation de la concentration de NH₄Cl à 5 % et 10 % a entraîné l'élimination de près de 90 % du calcium de la résine. De plus, une régénération supplémentaire de 99,89 % a été obtenue lorsqu'une solution de NaCl a été employée. L'effluent de régénération contenait un excès de NH₄Cl et de CaCl₂, sans détection d'impuretés significatives.

Ces résultats indiquent que l'utilisation de solutions de NaCl régénère efficacement la résine Purolite C100 E, restaurant sa capacité d'échange d'ions après saturation en ions calcium. Les rendements d'élimination élevés obtenus grâce à ce processus de régénération correspondent aux études antérieures qui soulignent l'efficacité du NH₄⁺ dans le déplacement des ions calcium des résines échangeuses de cations (Lee, An, & Choi, 2021; Zhao & Chen, 2019). L'absence d'impuretés significatives dans l'effluent suggère en outre que le processus de régénération est efficace et produit un effluent propre.

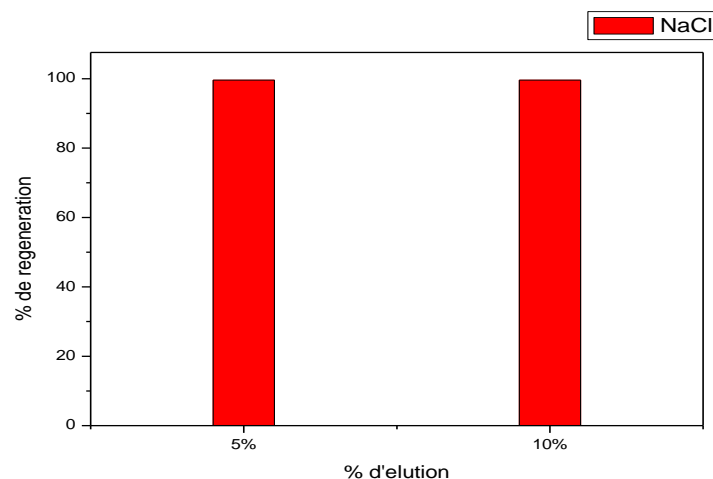
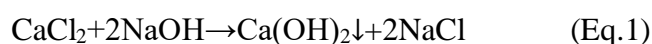


Figure III. 6. Rendement de régénération de la résine échangeuse d'ions.

III.2.1.3. Précipitation du Ca²⁺ récupéré par échange d'ions

La précipitation est un procédé simple, efficace et pratique pour diverses applications, notamment pour l'élimination des effluents. De plus, elle est considérée comme l'une des méthodes les plus efficaces et les plus rapides pour éliminer les impuretés.

Dans cette section, la précipitation des ions Calcium (à différentes concentrations) précédemment récupérés par échange d'ion a été étudiée. L'objectif principal de cette méthode est de récupérer le calcium sous forme de Ca(OH)₂, afin de le réutiliser dans l'industrie de la tannerie, notamment lors de l'étape de dépilage. L'ion hydroxyde (OH⁻) est ajouté en stœchiométrie pour éviter tout excès d'OH (Eq.1), ce qui permet ainsi de recycler la solution de NaCl pour un nouveau cycle de régénération de la résine.



Le tableau III.3 suivant résume les résultats de précipitation (après le processus de l'échange):

Tableau III. 3. Résultats de précipitation (après le processus de l'échange)

Avant précipitation	Après précipitation	
Concentration de Ca ²⁺ après régénération	Concentration de	Rendement
mg/l	Ca ²⁺ mg/l	%
1076	1065	99

III .2.2. Application de l'échange d'ion sur le bain réel de déchaulage

III.2.2.1. Composition de bain réel de déchaulage

Le tableau III.4 présente les caractéristiques des effluents de bain de déchaulage collectés dans l'usine de traitement des eaux usées de tannerie de la ville de Batna, en Algérie. Les données de recherche présentées dans le tableau 4 mettent en évidence des écarts préoccupants par rapport aux normes de qualité des effluents des tanneries de cuir. Si le pH de 7,40 se situe dans la fourchette acceptable de 6,0 à 9,0, plusieurs autres paramètres dépassent significativement les concentrations maximales autorisées fixées par le règlement national. Plus précisément, les concentrations d'ammonium (NH₄⁺), de calcium (Ca²⁺) et de demande chimique en oxygène (DCO) sont nettement supérieures aux limites autorisées. Ces résultats soulignent l'urgence d'améliorer les processus de traitement et d'appliquer la réglementation de manière plus stricte afin d'atténuer l'impact environnemental des eaux usées des tanneries.

Tableau III. 4. Caractéristiques de bain de déchaulage de l'industrie de tannerie

Paramètre	Unit	Value
pH	-	6-7
Conductivité	ms/cm	26,8
Turbidité	NTU	188
[Ca ²⁺]	mg/l	1200
[NH ⁴⁺]	mg/l	4500
DCO	mg O ₂ / l	1800

III.2.2.2. Traitement de bain déchaulage réel

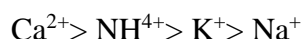
En raison de la forte concentration en ions ammonium et calcium dans l'effluent du bain de déchaulage, le processus d'échange d'ions a été réalisé afin sépare et récupère le maximum d'ions ammonium et calcium. Un essai typique d'échange d'ions a été réalisé dans des conditions optimales (débit de 4,5 ml/min, pH = 7 et 5 g de résine). Les résultats obtenus dans le tableau 5 montrent que l'efficacité de séparation et de récupération de l'ammonium et du calcium atteint 99 ,66 %.

Tableau III. 5. L'efficacité de séparation et de récupération de l'ammonium et du calcium

Paramètre	Unit	Avant traitement	Après traitement (par échange)
[Ca ²⁺]	mg/l	1200	4
[NH ⁴⁺]	mg/l	4500	4500
DCO	mg O ₂ / l	1800	1750

Conclusion

Cette étude a permis de développer et d'évaluer un procédé hybride combinant l'échange d'ions et la précipitation, visant à séparer sélectivement et récupérer l'ammonium et le calcium à partir des effluents du bain de déchaulage. Les expériences réalisées ont permis d'identifier plusieurs facteurs clés influençant l'efficacité de la séparation et de la récupération, notamment le débit, le pH et la concentration initiale de calcium. En ajustant ces paramètres, nous avons pu maximiser l'efficacité de l'échange d'ions (99%), ce qui a permis de réaliser une séparation plus précise des ions calcium et ammonium. Cette efficacité basée sur l'ordre d'affinité d'échange de cations.



L'utilisation de résine échangeuse d'ions pour la récupération du calcium a montré des résultats prometteurs. L'approche de régénération de la résine par NaCl et la précipitation du calcium sous forme de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ s'est avérée viable et efficace, permettant de récupérer un calcium réutilisable dans l'industrie du tannage. Cette étape est particulièrement intéressante car elle offre une alternative pour l'industrie, en réduisant la consommation de nouvelles ressources

Concernant l'ammonium, bien qu'il ne soit pas retenu dans la résine échangeuse d'ions, les résultats ont démontré qu'il peut être récupéré et réutilisé dans le processus de déchaulage. Cela représente une opportunité supplémentaire pour minimiser les déchets et améliorer l'efficacité des cycles de production.

Le potentiel de réutilisation de l'eau et des composants chimiques, tels que le calcium et l'ammonium, est d'une importance capitale pour l'industrie du tannage, qui fait face à des défis environnementaux croissants, notamment en matière de gestion des eaux usées. En outre, cette étude ouvre la voie à une approche plus durable de la gestion des effluents industriels, en offrant une solution combinée qui non seulement limite l'impact environnemental, mais optimise également les coûts de production en permettant la réutilisation des ressources.

Les résultats expérimentaux sont les suivants:

- Le débit optimal des eaux usées : Plus de 99 % des ions Ca^{2+} ont pu être éliminés en utilisant la colonne de burette à son débit optimal d'eaux usées de 4,5 ml/min.
- Le pH optimal des eaux usées : Se situait entre 2 et 6, permettant une élimination de plus de 99 % du Ca^{2+} . La concentration en Ca^{2+} des eaux usées et le rapport $\text{Ca}^{2+}/\text{NH}_4^+$: Malgré le pourcentage de Ca^{2+} , l'efficacité de l'IX a toujours dépassé 99 %.
- La qualité des eaux usées traitées : L'élimination du Ca^{2+} a permis le recyclage

total de l'eau traitée pour les opérations de déchaulage, éliminant les émissions d'ammonium dans l'environnement et entraînant des économies de coûts considérables. Ces méthodes ont permis d'atteindre une technologie propre et à zéro rejet, qui favorise la récupération et la réutilisation des polluants, la conservation de l'eau et la prévention de la contamination.

- Le processus de régénération : Pour la résine saturée en Ca^{2+} , s'est avéré extrêmement innovant lors de l'utilisation de NaCl récupéré et purifié.

Chapitre IV :

Traitement de Bain Tannage

Introduction

L'industrie de la tannerie est l'une des plus anciennes manufactures industrielles, mais aussi l'une des plus polluantes (Hayzoun, 2014). L'utilisation du chrome, principalement sous forme de chrome III, est essentielle dans le processus de tannage des cuirs. Cependant, une partie du chrome utilisé se retrouve dans les effluents sous forme de déchets. Souvent sous des formes plus toxiques comme le chrome VI, causant ainsi des problèmes environnementaux considérables (Sidi Mammam & Hamrani, 2016). Face à cette pollution, la récupération du chrome n'est pas seulement bénéfique pour réduire les dégâts écologiques, mais elle représente aussi un gain économique.

Le chrome joue un rôle crucial dans la fixation des fibres du cuir, rendant les produits finis plus durables et résistants (Radhia, Chayma, & Nassira, 2023; Rey, 2012). Environ 80% des tanneries dans le monde utilisent des composés de chrome pour le tannage. Toutefois, entre 20% et 40% du chrome utilisé se retrouve dans les déchets sous forme de boues ou d'eaux usées (Adugu, 2024). Dans ces rejets, on trouve principalement du chrome III, considéré comme moins toxique. Cependant, sous certaines conditions, comme un pH élevé ou la présence de certains oxydants, le chrome III peut être transformé en chrome VI, beaucoup plus toxique (Tazerouti & Amrani, 2010).

Les effets du chrome III sur l'environnement et la santé humaine sont bien documentés. Il peut provoquer des cancers (HANNAT & BELAID, 2017; Slama, 2022; Tazerouti & Amrani, 2010), des troubles respiratoires (Tissier-Raffin, Morin, Galey, & Garrigou, 2020), et affecter la faune et la flore. Les sols, une fois contaminés par le chrome, deviennent infertiles, et les nappes phréatiques polluées peuvent devenir impropres à la consommation humaine. Plusieurs pays ont donc instauré des réglementations strictes sur le rejet de chrome dans l'environnement.

Traditionnellement, les effluents de chrome dans les tanneries sont traités par précipitation chimique (A. Bhardwaj, S. Kumar, & D. Singh, 2023a), où le chrome est récupéré sous forme de boues. Toutefois, cette méthode est coûteuse, génère des sous-produits difficiles à traiter, et n'est pas toujours efficace pour récupérer tout le chrome présent.

Cette étude explore une solution innovante pour la récupération du chrome dans les tanneries par le couplage de l'échange d'ions et de la dialyse. Le couplage de l'échange d'ions et de la dialyse propose une alternative plus efficace et durable. Ces deux méthodes combinées permettent de capturer le chrome directement dans les effluents, sans générer de déchets dangereux supplémentaires

L'échange d'ions repose sur l'utilisation de résines échangeuses d'ions capables de capturer les ions de chrome présents dans les solutions. Ces résines, souvent composées de polymères synthétiques, peuvent être réutilisées après régénération, ce qui en fait une méthode durable. La dialyse utilise des membranes semi-perméables pour séparer les ions de chrome des autres composants de l'effluent. Ce procédé est particulièrement efficace pour concentrer les ions métalliques et faciliter leur récupération (Arokianathan et al., 2019).

En combinant les deux technologies, on obtient un système capable de récupérer une plus grande quantité de chrome à partir des effluents de tannerie. L'échange d'ions capture le chrome, tandis que la dialyse permet de récupérer tout en séparant les sous-produits indésirables (Bhardwaj et al., 2023a). Plusieurs tanneries à travers le monde ont déjà mis en place des systèmes combinant échange d'ions et dialyse, avec des résultats prometteurs (Kokkinos & Zouboulis, 2020). Par exemple, une étude menée en Italie a montré une réduction de 90% des rejets de chrome dans l'environnement grâce à ce système, tout en réduisant les coûts de traitement de 30%. De plus, le couplage de l'échange d'ions et de la dialyse, offre une solution prometteuse pour la récupération du chrome dans l'industrie de la tannerie et l'acide formique.

Dans cette étude, nous évaluons d'utiliser le chlorure de calcium pour la régénération de la résine. Cette évaluation comprend une analyse d'optimisation du processus impliquant la surveillance des paramètres comme le pH, le débit, la concentration, ...etc. Pour obtenir les conditions expérimentales, qui seront discutées en détail dans les sections suivantes de cette partie.

IV.1. Matériels et méthodes

IV. 1.1. Réactifs chimiques

Les produits chimiques et réactifs utilisés lors de nos expériences sont énumérés ci-dessous :

- ✓ Chlorure de chrome (CrCl_3 , H_2O) de MERCK ($\rho = 95\%$) en le dissolvant dans l'eau distillée sera utilisées comme une source de Cr^{3+} . La soude NaOH de Riedel- de Haën ($\rho = 98\%$).
- ✓ La résine échangeuse de cations, Purolite C100E. De capacité d'échange est 3.5 meq/g et densité de 800-840 g/l (5 g de cette résine disposée en colonne).
- ✓ La membrane échangeuse d'anion (MEC) qui utilise dans ce travail de type NEOSEPTA AMX, les caractéristiques de cette membrane sont présentes dans le Tableau IV.1.

Tableau IV. 1. Les caractéristiques de membrane AMX

Type	Fortement perméable aux anions Basiques
Caractéristique	/
Résistance électrique	0 ,2-3,5
Gonflement(\geq)	0,3
Epaisseur	0 ,12 -0,18

IV.1.2. Méthodes d'analyse

- La concentration totale en chrome trivalents dans les échantillons synthétiques et les eaux usées des tanneries a été analysée par la spectrophotométrie d'absorption atomique SAA (Thermo-Fisher ICE3000 séries).
- Le pH a été mesuré à l'aide d'un pH-mètre de la série Inolab WTW.

IV.1.3. Échantillonnage et caractérisation des effluents de tannerie

Nous rappelons que cette recherche s'est intéressée au traitement des eaux résiduaires de tannage au chrome de l'usine MEGA de Batna. Le but est de séparer le chrome trivalent afin de le recycler ou de le valoriser. Pour réaliser cet objectif nous proposons un procédé hybride qui combine l'échange d'ions à la dialyse acide. L'ensemble constituant une technologie propre.

Cette étude a été réalisée en préparant une solution synthétique par dissolution une masse de CrCl_3 pour atteindre une concentration en chrome entre 700 mg/l - 2300 mg/l. Les eaux usées de la tannerie ont été collectées à la fin du processus de tannage dans une unité de tannerie algérienne (unité de Batna). L'analyse des eaux usées de la tannerie est présentée dans le Tableau IV.2.

Tableau IV. 2. L'analyse des eaux usées de la tannerie

Les paramètres	Unité	La valeur
pH	-	4 -2
$[\text{Cr}^{3+}]$	mg/l	500-2500
$[\text{HCOOH}]$	mg/l	3000
DCO	mg O_2 / l	170

Le Tableau IV. 2 présente les principales caractéristiques physico-chimiques des effluents de tannage qui démontrent clairement que sans traitement adéquat, le rejet de cet effluent pourrait représenter un risque environnemental sévère.

IV.2.4. Procédure expérimentale

a) Procède de l'échange d'ion

Le chrome (III) a été récupéré à partir d'une solution synthétique et d'un bain de tannage réel en utilisant une résine échangeuse de cations forte, préalablement convertie en forme sodique (Na^+). La résine a d'abord été régénérée à l'aide d'une solution de NaCl (1 mol/l), puis soigneusement rincée à l'eau distillée jusqu'à obtention d'un pH neutre. Le montage expérimental consiste en une colonne en verre remplie de résine, à travers laquelle la solution contenant le chrome a été percolée à débit. Des échantillons ont été prélevés à intervalles réguliers pour suivre l'évolution de la concentration en Cr^{3+} , déterminée par spectrophotométrie d'absorption atomique. Plusieurs paramètres ont été étudiés afin d'optimiser le rendement de récupération, notamment le pH de la solution, la concentration initiale en chrome, et le débit de passage. Après saturation, la résine a été régénérée avec une solution de CaCl_2 et réutilisée pour de nouveaux cycles

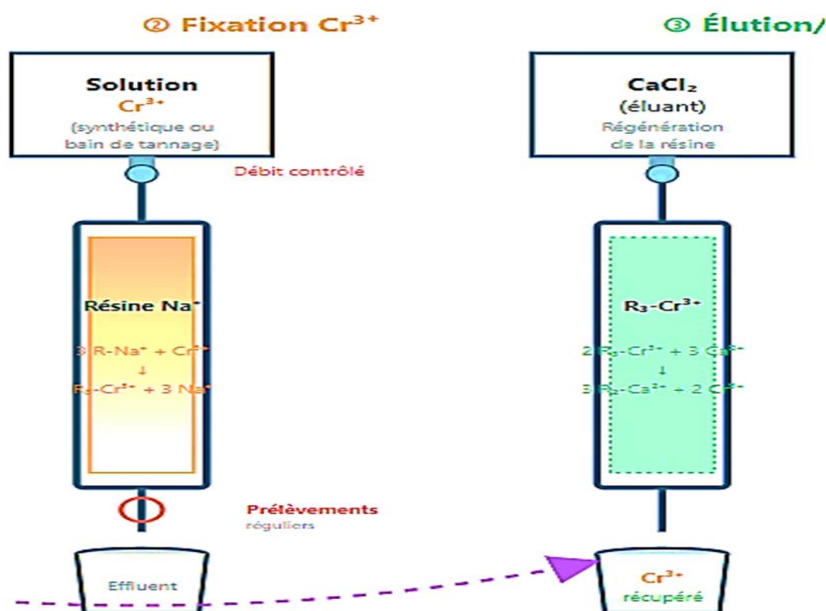


Figure IV.1. Montage expérimentale de traitement du bain de tannage

b) Procède de Dialyse diffusional

Pour séparer l'acide formique et matière organique (MO), une cellule de dialyse simple a été utilisée. Celle-ci est composée de deux compartiments séparés par une membrane

échangeuse d'anions. Le compartiment d'alimentation contenait l'acide formique et matière organique ainsi que de, tandis que le compartiment récepteur contient de l'eau distillée. Dans ces conditions, les l'ion formiate traversée la membrane et les ions H^+ traversé la membrane par fuite protonique, tandis que MO étaient efficacement retenus. Ce processus est illustré dans la Figure II.2. Tout au long de l'expérience, nous surveillons les paramètres suivants :

- ✓ L'évolution du pH au cours du temps dans le compartiment d'eau distillée pendant la dialyse.
- ✓ La quantité d'acide récupérée, quantifiée par titrage acido-basique

Dans toutes les expériences, le taux de récupération de l'acide formique (R_e) et le chrome dans a été calculé selon la formule suivante :

$$R = (C_t / C_0) \times 100\% \quad \text{Éq. (1)}$$

Où C_0 est la concentration initiale de l'acide formique ou chrome (III) dans la solution avant le traitement (en mg/l), et C_t est la concentration de l'acide à un temps t donné pendant le processus, également en mg/L

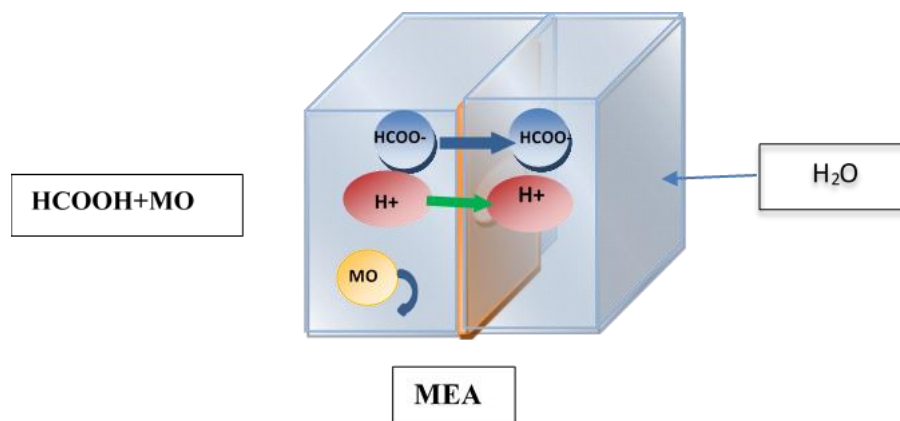


Figure IV. 2. Le montage expérimental de la dialyse.

IV.2. Résultats et discussions

IV.2.1. Optimisation des conditions

IV.2.1.1. Etude de l'influence du débit

Nos expériences ont utilisé une burette pour simuler une colonne échangeuse d'ions industrielle. Hydrodynamiquement, ce dispositif reproduit l'écoulement d'un fluide à travers un milieu granulaire, similaire à celui observé en filtration sur sable (Daalach, 2017), adsorption sur charbon actif (Mailler et al., 2016), ou chromatographie liquide. Au-delà du mouvement du liquide traité, un processus de transfert de masse simultané se produit entre la solution traversée et la surface des billes de résine, où se produit la réaction d'échange d'ions

($\text{Cr}^{3+} \leftrightarrow \text{Na}^+$).

Ces phénomènes interconnectés d'écoulement, de transfert de masse et de réaction sont bien illustrés en chromatographie liquide par l'équation et la courbe de Van Deemter. La hauteur équivalente à un plateau théorique (HEPT), inversement proportionnelle à l'efficacité, présente un minimum à une vitesse d'écoulement optimale (u) ou débit. Une dynamique similaire est à l'œuvre dans notre colonne échangeuse d'ions, où le débit est un paramètre facilement ajustable.

Le tableau IV.3 et la figure IV.3 suivants présentent l'influence du débit sur le rendement d'élimination de Cr^{3+} .

Tableau IV. 3. Le rendement en fonction du débit d'une solution synthétique CrCl_3 traité par échange cationique sur résine cationique Purolite.

Débit (ml/min)	2	3	4	5	7	8
Rendement %	80,14	90,07	89	88	87,07	85,07

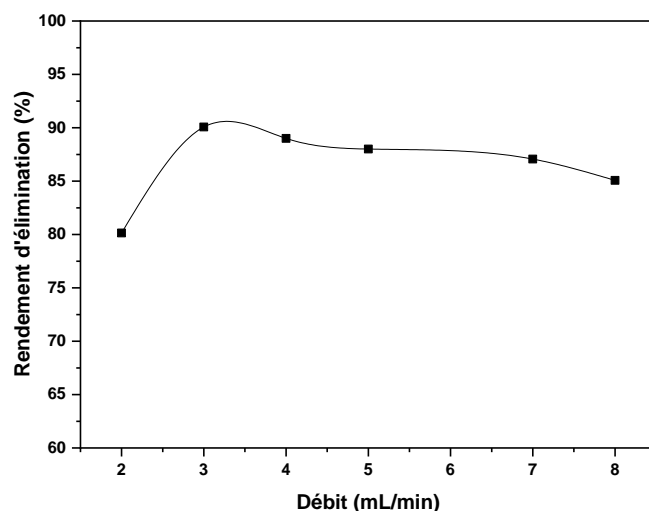


Figure IV. 3. Le rendement en fonction de Débit pour solution synthétique.

La courbe de la figure précédente montre un rendement maximal de 90 % atteint à un débit optimal de 3 ml/min. Il est important de noter que ce débit optimal peut varier si les dimensions de la burette ou la taille des billes de résine sont modifiées.

À des débits plus faibles, le rendement diminue car le régime d'écoulement reste laminaire, ce qui entraîne une couche limite hydrodynamique plus épaisse. À mesure que le débit augmente, l'épaisseur de cette couche limite (δ) diminue, ce qui entraîne un flux (J)

accru de transfert de Cr^{3+} jusqu'à atteindre son rendement maximal de 90 % à un δ minimal et au débit optimal identifié.

Cependant, dépasser ce débit optimal entraîne une baisse du rendement. Ceci peut être attribué à un effet purement hydrodynamique : la vitesse d'écoulement de la solution devient trop élevée, dépassant le taux de transfert de masse. Par conséquent, malgré l'épaisseur minimale de la couche limite, le système n'a plus le temps d'atteindre l'équilibre thermodynamique.

Par conséquent, pour cette configuration de burette spécifique, la masse de résine et la qualité de la résine, le débit optimal est déterminé à 3 ml/min.

IV.2.1.2. Etude de l'influence du pH

Le pH a un effet sur la spéciation du chrome (Cr^{3+}), c'est-à-dire les différentes formes ioniques ou moléculaires que le chrome peut adopter en solution. Cet effet se manifeste principalement de deux manières :

Effet Directe : L'augmentation du pH entraîne la formation progressive de complexes hydroxyles. En plus de l'ion Cr^{3+} libre, on observe l'apparition d'espèces comme $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$, et $\text{Cr}(\text{OH})_3$. Ces différentes formes sont bien illustrées par les diagrammes de spéciation (par exemple, ceux générés par des logiciels comme Hydra-Médusa (Figure IV.5)). La nature de l'espèce chromique présente influence grandement sa fixation sur la résine. Ainsi, à mesure que le pH augmente, la charge positive globale des complexes de chrome tend à diminuer, ce qui affaiblit leur force de fixation. Parallèlement, à des pH très bas, la fixation est également réduite car le processus de régénération (libération du chrome) devient prédominant. Il existe donc une plage de pH intermédiaire où la fixation du chrome atteint son maximum.

À des pH encore plus élevés, le chrome trivalent a tendance à précipiter sous forme d'hydroxyde de chrome, $\text{Cr}(\text{OH})_3\downarrow$, ce qui le rend indisponible pour l'échange d'ions.

Effet indirecte : Le pH exerce une influence indirecte. Dans le bain de tannage, en dehors du chrome trivalent (Cr^{3+}), on trouve d'autres substances comme l'acide formique et les ions formiates. Ces derniers jouent un rôle de tampon, maintenant le pH aux alentours de 3. De plus, les formiates peuvent former des complexes relativement stables avec le Cr^{3+} , par exemple l'espèce $\text{Cr}(\text{HCOO})^{2+}$. La formation de ces complexes modifie la spéciation du chrome, ce qui, en retour, affecte sa capacité à se fixer sur la résine échangeuse d'ions.

Compte tenu de l'ensemble de ces facteurs, il est clairement recommandé d'ajuster et d'optimiser les conditions de pH pour maximiser l'efficacité de l'échange d'ions. Les résultats

expérimentaux, présentés dans le tableau IV.4 et figure IV.4 illustre le rendement d'élimination de chrome en fonction du pH pour solution synthétique),

Tableau IV. 4. Le rendement d'élimination de chrome en fonction du pH pour solution synthétique.

pH	2	3	4	5	6	7
Rendement (%)	90,07	82	75,7	52	35,12	20

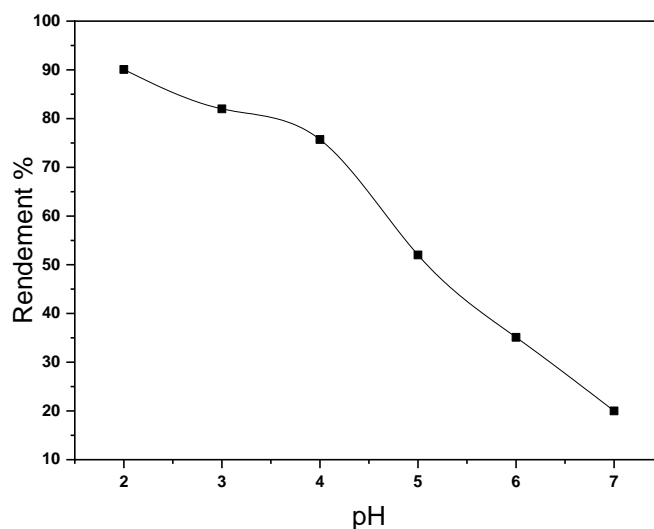


Figure IV. 4. Le rendement d'élimination de chrome en fonction de pH pour solution synthétique.

Lorsque le pH descend en dessous de 4, les tentatives d'échange d'ions se sont avérées peu efficaces. On observe que le rendement atteint son point le plus bas à un pH de 6. Cette baisse de performance s'explique par la spéciation du chrome à ce pH : comme le montrent les diagrammes de type Hydra-Médusa, ce sont les formes de complexes hydroxydes neutres ou ceux avec une seule charge positive qui sont majoritaires en solution, et ces espèces sont moins aptes à l'échange ionique.

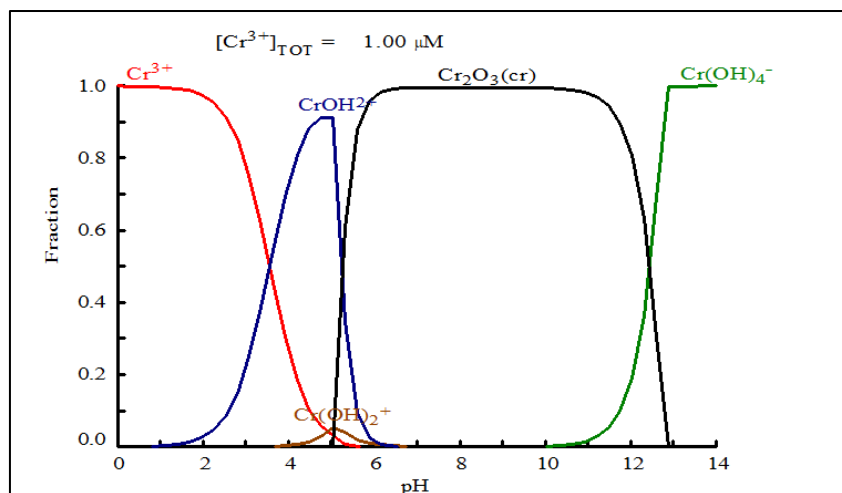


Figure IV. 5. Diagramme de Fraction de chrome par le logiciel HYDRA –MEDUSA

IV.2.1.3. Etude de l'influence de la concentration

Dans les procédés d'échange d'ions, la concentration initiale des solutions à déminéraliser joue un rôle important. De manière générale, cette méthode s'avère à la fois économiquement viable et thermodynamiquement efficace pour le traitement des eaux naturelles dont la salinité est inférieure à 1 g/l. Cela correspond approximativement à une concentration d'environ $2 \cdot 10^{-2}$ M ou eq/l en NaCl (Koponen, 2020). Cependant, des concentrations excessivement élevées peuvent avoir un impact négatif sur plusieurs aspects :

1. Fréquence de régénération : Des concentrations plus élevées nécessitent une régénération plus fréquente des résines. Ceci, à son tour, augmente les coûts associés au processus de régénération et entraîne une dégradation plus rapide des résines, nécessitant un remplacement plus fréquent, en particulier lors de la production d'eau déminéralisée.
2. Équilibre thermodynamique et efficacité de séparation : Une force ionique élevée, influencée par des concentrations élevées, peut perturber l'équilibre thermodynamique et réduire l'efficacité du processus de séparation (Koponen, 2020; Whalen, 2020).

Par conséquent, le choix d'une concentration optimale pour la déminéralisation des solutions chromiques est une étape préliminaire cruciale. Ce processus d'optimisation est détaillé dans les sections suivantes, qui incluent de tableau IV.5 et la figure IV.6 pertinents présentant les résultats expérimentaux.

Tableau IV. 5. La variation de rendement d'élimination de chrome en fonction de la concentration de la solution synthétique

Concentration (ppm)	250	500	700	900	1000
Rendement%	72,29	80,75	85,07	57,63	51,38

Nos résultats indiquent que la concentration optimale pour ce procédé est de 700 mg/l de Cr^{3+} , ce qui équivaut à $1.44 \cdot 10^{-2}$ M à $4.32 \cdot 10^{-2}$ eq/l. À cette concentration, nous avons atteint un taux de récupération maximal d'environ 85 %. Cette plage de concentrations est adaptée à la déminéralisation et correspond bien aux teneurs en chrome des eaux de rinçage après tannage.

Si le bain de tannage initial utilisé présente une concentration beaucoup plus élevée, peu adaptée à l'échange d'ions, les rinçages ultérieurs sont nettement plus dilués, les concentrations en chrome se situant dans une fourchette proche de notre valeur optimale (250 à 1 000 mg/l). La déminéralisation offre donc une méthode viable pour récupérer le chrome de ces eaux de rinçage et recycler une eau de bonne qualité. Le bain de tannage initial, plus concentré, pourrait en revanche être traité plus efficacement par précipitation, mieux adapté aux solutions très concentrées.

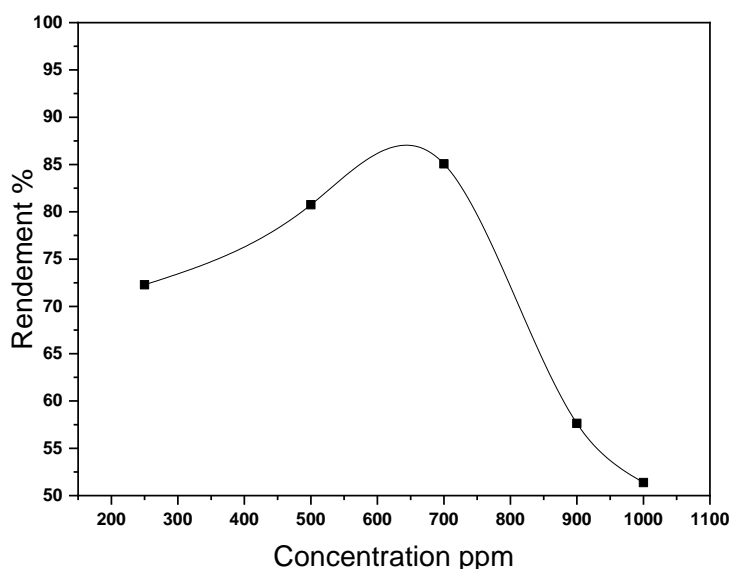


Figure IV. 6. Le rendement d'élimination de chrome en fonction de la concentration de solution synthétique.

IV.2.2. Etude de l'influence de la régénération

Une fois que la résine a été utilisée pour le traitement et qu'elle est saturée, il est nécessaire de la régénérer pour la réutiliser. Cette régénération peut être effectuée en utilisant différentes approches :

Régénération avec Chlorure de Calcium CaCl_2 : Cette méthode implique l'utilisation de chlorure de calcium 10% appliqué en trois portions successives. Les analyses effectuées après ce type de régénération ont montré une efficacité d'environ **70 %**.

IV.2.3. Etude de la récupération de l'acide formique par dialyse

D'abord, le chrome est récupéré via un échange d'ions, mais la matière organique et l'acide formique subsistent donc ont suivi de la récupération de l'acide formique par dialyse acide. L'une des approches courantes pour traiter ces solutions est la neutralisation à l'aide d'une base. Cependant, cette méthode engendre la formation de boues métalliques et d'une saumure, dont l'élimination et le traitement sont également complexes et entraînent des coûts non négligeables.

Face à ces problématiques, les avancées dans le domaine des technologies propres visant à prévenir la pollution industrielle ont favorisé le développement de techniques membranaires très efficaces. Celles-ci sont particulièrement adaptées au traitement des effluents contenant des métaux et des acides à forte concentration (ABDELKADER; MOKRANE, BOUKRA BETTAYEB, & MANSOUR, 2024; Sawadogo, 2018).

Parmi ces solutions novatrices figure la dialyse acide, qui utilise des membranes échangeuses d'anions présentant une certaine perméabilité aux protons (fuite protonique). Une cellule de dialyse acide spécifique a été conçue au sein de notre laboratoire. Cet équipement a permis de valider la faisabilité du procédé et de mener une étude expérimentale axée sur la séparation du chrome de l'acide, ainsi que sur la purification de ce dernier.

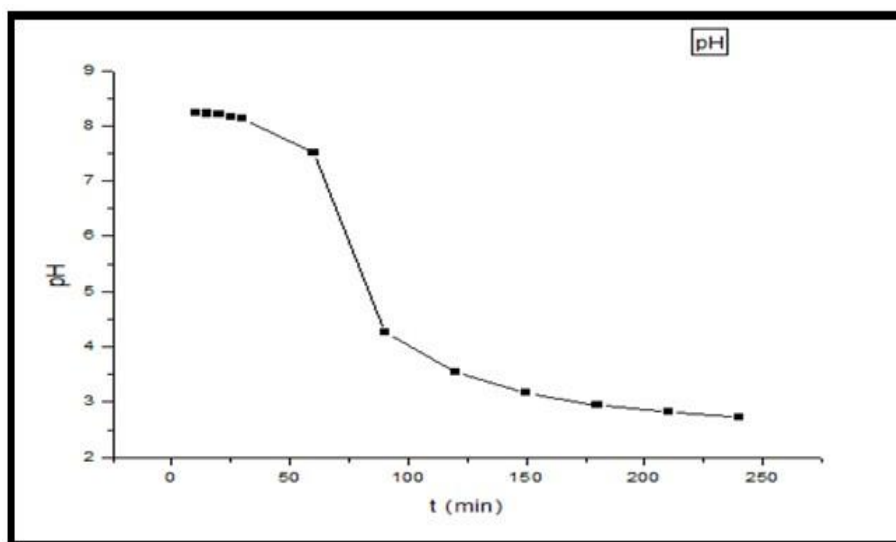


Figure IV. 7. Récupération de l'acide formique par dialyse

Tableau IV. 6. Récupération de l'acide formique par dialyse

Compartment	pH	HCOOH récupéré	Rendement
Compartment de HCOOH	$pH_0 = 2,18$ $pH_f = 2,38$	$[H^+]_0 = 0,0066M$	57,27%
Compartment d'eau	$pH_0 = 6,86$	$[H^+]_f = 0,0031M$	

L'observation attentive de la figure précédemment présentée nous permet de suivre pas à pas l'évolution de l'acidité au sein du second compartiment, en nous basant sur la mesure continue du pH du dialysat. Le premier événement marquant est un changement brusque et significatif du pH, que l'on peut qualifier de "saut". Ce saut est l'indicateur direct de l'instant où l'acide commence à traverser la membrane de manière efficace et à s'accumuler dans le dialysat. Par la suite, on constate que le pH continue de varier, mais cette fois de manière beaucoup plus progressive et lente. Cette phase d'évolution ralentie est caractéristique des étapes finales d'un processus rappelant une neutralisation, où la majorité de la réaction ou du transfert s'est déjà produit.

En examinant la courbe dans son ensemble, sa forme générale évoque fortement celle observée lors d'une titration ou d'une neutralisation acido-basique classique, illustrant bien le changement d'acidité du milieu receveur. Cependant, il convient de noter qu'elle présente

quelques particularités qui la différencient légèrement d'une courbe typique de dialyse acide, probablement en raison des spécificités du système utilisé (membrane, débits, etc.).

Pour quantifier précisément l'efficacité de ce processus de séparation par dialyse, nous avons eu recours à des bilans molaires de l'acide récupéré dans le second compartiment. Ces quantités ont été déterminées avec précision grâce à une méthode de titrage acido-basique, dont les résultats sont consignés dans le tableau précédent. L'analyse de ces données a permis de calculer le rendement global de la dialyse, qui s'établit autour de 57%.

IV.2.4. Application sur le bain réel de tannage

Notre processus a démarré par une étape clé : l'application de la technique d'échange d'ions sur un échantillon de la solution de tannage réelle, que nous avons préalablement diluée. L'objectif de cette première phase était de sélectivement récupérer ou concentrer certains composants d'intérêt. Cette étape d'échange d'ions s'est avérée particulièrement performante, car elle a permis de récupérer et séparer le chrome et l'acide formique.

Une fois on récupère le chrome, nous l'avons ensuite soumise à un traitement supplémentaire : une dialyse d'un type spécifique, connue sous le nom de 'dialyse à fuite protonique'. Ce choix technique vise probablement à affiner la composition de la solution, peut-être en gérant l'acidité ou en séparant d'autres ions.

Le Tableau IV.7 présente les résultats expérimentaux obtenus lors de combinaison de deux procédés distincts – l'échange d'ions et la dialyse diffusionnelle – sur une solution de tannage réelle. Ces techniques ont été évaluées en termes de rendement d'élimination des espèces ciblées, à savoir Cr^{3+} pour l'échange d'ions, et H^+ pour la dialyse diffusionnelle.

Les résultats montrent une diminution significative de la concentration en Cr^{3+} , passant de 1936 mg/L à 387,2 mg/L, soit un rendement d'élimination de 80 %. Ce résultat met en évidence l'efficacité élevée de la technique d'échange d'ions dans l'extraction sélective des ions métalliques trivalents. Le rendement obtenu ici confirme la compatibilité de cette technique avec les matrices complexes comme celles des effluents de tannerie, où de nombreux autres ions peuvent être présents (Na^+ , Ca^{2+} , ..).

Dans le cas de la dialyse diffusionnelle, les résultats indiquent une réduction notable de la concentration en ions H^+ , passant de 0,0066 mol/l dans le compartiment initial à 0,0035 mol/L dans le compartiment de l'eau. Cette migration des protons à travers une membrane semi-perméable correspond à un rendement d'élimination de 52,53 %. Pour améliorer ce rendement, l'application de dialyses successives

Tableau IV. 7. Application de la technique d'échange d'ions et de dialyse diffusionnelle sur une solution réelle de tannage

Techniques	Echange d'ions	Dialyse diffusionnelle
[Cr ³⁺] avant traitement (mg/l)	1936	/
[Cr ³⁺] après traitement (mg/l)	387,2	/
[H ⁺] avant traitement (mol/l)	/	0,0066
[H ⁺] dans le compartiment de l'eau (mol/l)	/	0,0035
Rendement d'élimination (%)	85	52,53

Conclusion

Cette étude s'est intéressée au traitement des eaux usées issues du tannage au chrome pratiqué à l'usine MEGA de Batna, avec pour objectifs principaux la séparation, la purification et le recyclage du chrome qu'elles contiennent. Si de précédentes recherches avaient déjà démontré l'efficacité de la méthode basée sur la précipitation puis la redissolution de l'hydroxyde de chrome, nos travaux proposent et explorent une approche alternative novatrice. Celle-ci repose sur l'utilisation de résines échangeuses de cations, leur régénération, et la récupération du chrome purifié via une étape de dialyse acide.

Les résultats majeurs et les conclusions que nous avons tirées de cette étude apportent un éclairage significatif sur plusieurs aspects du traitement de ces effluents de tannerie. Premièrement, notre travail confirme l'intérêt majeur de la récupération du chrome trivalent, soulignant son rôle essentiel pour la durabilité et l'environnement dans l'industrie du tannage. De plus, nous avons pu valider que l'association de l'échange cationique avec la dialyse à fuite protonique est non seulement faisable, mais aussi efficace, ouvrant ainsi des perspectives prometteuses pour l'amélioration des techniques de purification existantes.

L'aspect le plus innovant de cette recherche réside précisément dans la combinaison synergique de l'échange ionique et de la dialyse. Alors que les méthodes de traitement du chrome trivalent sont relativement établies, l'acide formique. L'intégration de la dialyse dans ce processus a permis de réaliser une avancée technologique notable. Mieux encore, la solution de chrome obtenue après échange d'ion est d'une pureté suffisante pour envisager sa réutilisation directe dans le procédé de tannage dans l'industrie. Parallèlement, cette étude a également abordé l'optimisation des paramètres clés de l'échange d'ions, tels que le pH, les débits de solution et les concentrations, qui sont déterminants pour maximiser l'efficacité de cette étape. Pour aller plus loin et faciliter l'application à grande échelle de notre méthode, les analyses de coûts et la résolution des défis techniques liés au colmatage des membranes ont été identifiées comme des axes prioritaires pour de futures recherches.

Conclusion générale

Conclusion générale

Cette étude met en évidence des stratégies innovantes et prometteuses pour une gestion durable des effluents de tannerie, en s'appuyant sur l'analyse de cas concrets appliqués à une tannerie de cuir végétal située à Batna, en Algérie. À travers trois axes complémentaires, elle propose des solutions à la fois efficaces, écologiquement responsables et économiquement viables.

Premièrement, la combinaison de la précipitation et de l'oxydation s'est révélée particulièrement efficace pour l'élimination des sulfures, atteignant une réduction de 95 % des ions sulfurés dans des conditions optimisées. Cette méthode permet une réduction significative de la charge en sulfures et une récupération partielle de la matière organique sous forme de boues protéiques.

Deuxièmement, l'utilisation de la résine échangeuse d'ions Purolite C100E a permis une séparation quasi totale des ions ammonium et calcium du bain de déchaulage, avec des taux de récupération supérieurs à 99 %. Le processus de régénération de la résine, couplé à la valorisation des effluents d'éluion sous forme de précipités calciques valorisables, ouvre la voie à une technologie à faible impact environnemental et à zéro rejet.

Troisièmement, le traitement des effluents issus du tannage au chrome a démontré l'intérêt du couplage entre échange cationique et dialyse acide. Cette méthode a permis de récupérer plus de 90 % du chrome trivalent et environ 57 % de l'acide formique, réduisant ainsi à la fois les pertes de matières premières et les risques de pollution. Cette approche s'inscrit pleinement dans une logique d'économie circulaire, en favorisant la réutilisation des ressources au sein même du processus industriel.

Dans l'ensemble, les résultats obtenus démontrent la faisabilité technique et la pertinence environnementale de ces technologies intégrées pour le traitement des eaux usées de tannerie. Elles constituent des solutions concrètes pour limiter l'impact écologique de cette industrie, en particulier dans les contextes où les infrastructures conventionnelles sont insuffisantes. La mise en œuvre de telles approches contribue ainsi non seulement à la protection de l'environnement, mais aussi à la modernisation durable de l'industrie du cuir .

Références

Références

- Adugu, E. (2024). The environmental and social impact of the garment industry: The case of developing countries. In H. R. Kaufmann, M. F. A. K. Panni, & D. Vrontis (Eds.), *The Palgrave handbook of consumerism issues in the apparel industry*. Cham, Switzerland: Springer Nature.
- Aharon, S., Patra, S. G., Meyerstein, D., Tzur, E., Shamir, D., Albo, Y., & Burg, A. J. (2023). Heterogeneous electrocatalytic oxygen evolution reaction by a sol-gel electrode with entrapped $\text{Na}_3 [\text{Ru}_2 (\mu\text{-CO}_3)_4]$: The effect of NaHCO_3 . *ChemElectroChem*, 24, e202300517.
- Amel, G. (2017). Effet du Solvant sur L'extraction Liquide-Liquide du Cuivre (II) et du Chrome (III) par L'acide Laurique et La Salicylidèneaniline. Université de Biskra, thèse de Doctorat.
- Ammou-Chokroum, M. J. B. de M. (1979). Propriétés électrochimiques des minéraux sulfurés : application à la lixiviation des minerais sulfurés complexes. *Bulletin de la Société Chimique de France*, 102, 708–718.
- Arokianathan, M. S., Muralidharan, V., Irudayarajan, L., Sundaramoorthy, S., Baddipudi, R., & Palanivel, S. (2019). Recovery and reuse of spent chrome tanning effluent from tannery using electro-oxidation technique. *Desalination and Water Treatment*, 156, 323–330.
- Aydogan, S. (2006). Dissolution kinetics of sphalerite with hydrogen peroxide in sulphuric acid medium. *Chemical Engineering Journal*, 123, 65–70.
- Bahrani, K. (2006). Selective oxidation of sulfides to sulfoxides and sulfones using hydrogen peroxide (H_2O_2) in the presence of zirconium tetrachloride. *Tetrahedron Letters*, 47, 2009–2012.
- Bai, Z., Wang, X., Zheng, M., Yue, O., Xie, L., Zha, S., Dong, S., Li, T., Song, Y., Huang, M., & Liu, X. (2022). Leather for flexible multifunctional bio-based materials: A review. *Journal of Leather Science and Engineering*, 4, 16.
- Baouche, B. E. (2023). Dimensionnement d'une station d'épuration de l'industrie du cuir ACED (w. Alger) en vue de leur réutilisation ,thèse de Doctorat, Université de Bab Ezzouar Alger .
- Bhardwaj, A., Kumar, S., & Singh, D. (2023a). Tannery effluent treatment and its environmental impact: A review of current practices and emerging technologies. *Water Quality Research Journal*, 58, 128–152.
- Bhardwaj, A., Kumar, S., & Singh, D. (2023b). Tannery effluent treatment and its environmental impact: A review of current practices and emerging technologies. *Water Quality Research Journal*, 58, 128–152.
- Bradu, C., Magureanu, M., & Parvulescu, V. (2017). Degradation of the chlorophenoxyacetic herbicide 2,4-D by plasma-ozonation system. *Journal of Hazardous Materials*, 336, 52–56.

- Bringas, E., San Roman, M. F., & Ortiz, I. (2006). Separation and recovery of anionic pollutants by the emulsion pertraction technology: Remediation of polluted groundwaters with Cr (VI). *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 45, 4295–4303.
- Cai, J., Liu, B., Xie, F., Mao, X., & Zhang, B. (2025). Micelle-enhanced nanofiltration process for chromium-containing wastewater treatment: Performance, Cr (VI) redox and mechanism. *Journal of Water Process Engineering*, 69, 106631.
- Chaplin, B. P. (2019). The prospect of electrochemical technologies advancing worldwide water treatment. *Accounts of Chemical Research*, 52, 596–604.
- Chaplin, B. P. (2014). Critical review of electrochemical advanced oxidation processes for water treatment applications. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 16, 1182–1203.
- Chen, A., Lu, Y., & Wang, B. (2017). Customers' purchase decision-making process in social commerce: A social learning perspective. *International Journal of Information Management*, 37, 627–638.
- Chen, Q., Ma, J., Zhang, Y., Wu, C., & Xu, J. (2018). Effects of temperature and ionic concentration on nanodroplet electrocoalescence. *Langmuir*, 35, 750–759.
- Chiampo, F., Shanthakumar, S., Ricky, R., & Ganapathy, G. P. (2023). Tannery: Environmental impacts and sustainable technologies. *Materials Today: Proceedings*.
- Costa, J. A. de, Souza, J. P. de, Teixeira, A. P., Nabout, J. C., & Carneiro, F. M. (2018). Eutrophication in aquatic ecosystems: A scientometric study. *Acta Limnologica Brasiliensia*, 30, e2.
- Covington, A. D., & Wise, W. R. (2019). *Tanning chemistry: The science of leather*. Cambridge, UK: Royal Society of Chemistry.
- Covington, A. D., & Wise, W. R. (2020). Current trends in leather science. *Journal of Leather Science and Engineering*, 2, 28.
- Covington, D., & Wise, R. (2020). *Tanning chemistry: The science of leather* (2nd ed.). The University of Northampton, UK. ISBN 978-1.
- Cusson, M., Archambault, P., Lemarchand, K., Verreault, J., & Pelletier, É. (2017). Toxicité des hydrocarbures et impacts des déversements sur les organismes marins et leur environnement.
- Daalach, S. (2017). Étude de la performance des filtres Vortisand en présence d'un balayage de surface, Mémoire de maîtrise, École de technologie supérieure.
- Doble, M., & Kumar, A. (2005). *Biotreatment of industrial effluents*. Amsterdam: Elsevier.
- Dodds, W. K., Bouska, W. W., Eitzmann, J. L., Pilger, T. J., Pitts, K. L., Riley, A. J., Schloesser, J. T., & Thornbrugh, D. J. (2009). Eutrophication of U.S. freshwaters: Analysis of potential economic damages. *Environmental Science & Technology*, 43(1), 12–19.

- Du, B., Zhou, C., Li, X., Guo, T., & Wang, Z. (2015). A kinetic study of Mn (II) precipitation of leached aqueous solution from electrolytic manganese residues. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 25(1), 349–357.
- Eshuis, A., Van Elderen, G., & Koning, C. J. (1999). A descriptive model for the homogeneous precipitation of zinc sulfide from acidic zinc salt solutions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 151(2–3), 505–512.
- Feng, J.-W., Sun, Y.-B., Zheng, Z., Zhang, J.-B., Li, S., & Tian, Y.-C. (2007). Treatment of tannery wastewater by electrocoagulation. *Journal of Environmental Sciences*, 19(12), 1409–1415.
- George, J. S., Ramos, A., & Shipley, H. J. (2015). Tanning facility wastewater treatment: Analysis of physical–chemical and reverse osmosis methods. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3(2), 969–976.
- Gnanamani, A., & Kavitha, V. (2015). Biodegradation of chemical pollutants of tannery wastewater. In *Environmental Waste Management* (pp. 371–398). Boca Raton, FL: CRC Press.
- Hannat, K., & Belaid, D. (2017). Adsorption du chrome(VI) par les microsphères à base de polyéther sulfone modifiées par l'Aliquat-336, Mémoire de Master, Université de Bejaia.
- Haydar, S., & Aziz, J. A. (2009). Coagulation–flocculation studies of tannery wastewater using combination of alum with cationic and anionic polymers. *Journal of Hazardous Materials*, 168(2–3), 1035–1040.
- Hayzoun, H. (2014). Caractérisation et quantification de la charge polluante anthropique et industrielle dans le bassin du Sebou, Thèse de doctorat, Université de Toulon et Université Sidi Mohamed Ben Abdellah.
- Hendricks, D. W. (2018). *Water treatment unit processes: Physical and chemical*. Boca Raton, FL: CRC Press.
- Jawad, A., Chen, Z., & Yin, G. (2016). Bicarbonate activation of hydrogen peroxide: A new emerging technology for wastewater treatment. *Chinese Journal of Catalysis*, 37(5), 810–825.
- Keramati, N., Moheb, A., & Ehsani, M. R. (2010). Effect of operating parameters on NaOH recovery from waste stream of Mercox tower using membrane systems: Electrodialysis and electrodeionization processes. *Desalination*, 259(1–3), 97–102.
- Khanbabaee, K., & Van Ree, T. (2001). Tannins: Classification and definition. *Natural Product Reports*, 18(6), 641–649.
- Khodaveisi, M., Milord, P. F., Petit, P. G., & Villeneuve, P. A. (2012). Épidémiologie de la maladie de Lyme au Québec de 2004 à 2010, Mémoire de maîtrise, Université de Sherbrooke.
- Kiani, M., Haghightzadeh, A. (2021). Synthesis and characterization of ZnS/Ag₂S nanocomposites with enhanced Kerr-type optical nonlinearity. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 31(1), 229–238.

- Kocurek, K. I., May, R. C., & Cooper, H. J. (2019). Application of high-field asymmetric waveform ion mobility separation to LESA mass spectrometry of bacteria. *Analytical Chemistry*, 91(8), 4755–4761.
- Kocurek, P., Kolomazník, K., & Bařinová, M. (2014). Chromium removal from wastewater by reverse osmosis. *Water Treatment, Environment and Development (Conférence internationale)*, Prague, République tchèque.
- Kokkinos, E., & Zouboulis, A. (2020). Hydrometallurgical recovery of Cr (III) from tannery waste: Optimization and selectivity investigation. *Water*, 12(3), 719.
- Kolopajlo, L. (2024). A review of sustainable leather tanning. In *Green Chemistry for a Sustainable Future: Developments in Science, Math, Engineering & Technology* (Vol. 11, pp. 1–20). De Gruyter.
- Koponen, A. (2020). Optimization of ion exchange resin regeneration, Thèse de doctorat, Tampere University.
- Latif, S. (2017). Leaching of sphalerite using hydrogen peroxide in sulphuric acid media ,Thèse de doctorat, Murdoch University.
- Lee, W., An, S., & Choi, Y. (2021). Ammonia harvesting via membrane gas extraction at moderately alkaline pH: A step toward net-profitable nitrogen recovery from domestic wastewater. *Chemical Engineering Journal*, 405, 126662.
- Liu, X., He, S., Yang, Y., Yao, B., Tang, Y., Luo, L., Zhi, D., Wan, Z., Wang, L., & Zhou, Y. (2021). A review on percarbonate-based advanced oxidation processes for remediation of organic compounds in water. *Environmental Research*, 200, 111371.
- Ma, H., Wang, F., Chen, M., & Huang, M. (2024). Research progress on electrochemical characteristics of galena in flotation and grinding processes. *International Journal of Environmental Science*, 100717.
- Mailler, R., Gasperi, J., Coquet, Y., Derome, C., Buleté, A., Vulliet, E., Bressy, A., Varrault, G., Chebbo, G., & Rocher, V. (2016). Removal of emerging micropollutants from wastewater by activated carbon adsorption: Experimental study of different activated carbons and factors influencing the adsorption of micropollutants in wastewater. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4(1), 1102–1109.
- Malik, S. R., Awan, B. A., Khan, W. A., Islam, Z. U., Mukhtar, A., & Shafiq, U. (2017). Coagulation-flocculation based biological treatment of tannery industry wastewater using potash alum and Drewfloc. *European Journal of Advances in Engineering and Technology*, 4(1), 71–75.
- Mandal, T., Dasgupta, D., Mandal, S., & Datta, S. (2010). Treatment of leather industry wastewater by aerobic biological and Fenton oxidation process. *Journal of Hazardous Materials*, 180(1–3), 204–211.

- Mendoza-Roca, J., Galiana-Aleixandre, M., Lora-García, J., & Bes-Piá, A. (2010). Purification of tannery effluents by ultrafiltration in view of permeate reuse. *Science and Technology for Pollution Control*, 70(2), 296–301.
- Menberu, T. H. (2021). Evaluation and characterization of wastewater from tannery industries and their impact on water quality of the receiving river, Ethiopia. *International Journal of Scientific and Applied Research (IJSAR)*, 1(1), 13–21. eISSN 2583-0279.
- Misganaw, A., Akenaw, B., & Getu, S. (2024). Determination of the level of chromium (III) and comparison of chemical precipitating agents to recover and reuse it from tannery wastewater. *Desalination and Water Treatment*, 317, 100150.
- Mlaik, N., Bouzid, J., Belbahri, L., Woodward, S., & Mechichi, T. (2012). Combined biological processing and microfiltration in the treatment of unhairing wastewater. *Environmental Science and Pollution Research*, 19, 226-234.
- Mokrane, M., Boukra Bettayeb, S., & Mansour, M. (2024). Application d'un procédé d'oxydation avancée (POA) dans des matériaux de synthèse.
- Montalvo-Romero, N., Montiel-Rosales, A., Sandoval-Herazo, L. C., & Purroy-Vásquez, R. (2024). Bioremediation of wastewater from the tanning industry under a circular economy model. *Dans Nature-based Solutions for Circular Management of Urban Water*. Springer.
- Morera, J. M., Bartolí, E., Rojas, P., & Cabeza, L. F. (2021). Avoiding the production of polluting and toxic chemicals in the tanning process. *Journal of the American Leather Chemists Association*, 116.
- Müller, E. (2013). *Neuere Anschauungen der organischen Chemie: Organische Chemie für Fortgeschrittene*. Springer-Verlag.
- Omohwovo, E. J. (2024). Wastewater management in Africa: Challenges and recommendations. *Environmental Health Insights*, 18, 11786302241289681.
- Peters, T. (2010). Membrane technology for water treatment. *Chemical Engineering and Technology*, 33, 1233-1240.
- Pines Pozo, M. T., Lopez fernandez, E., Villaseñor, J., Leon-Fernandez, L. F., & Fernandez-Morales, F. J. (2025). Metal recovery from wastes: A review of recent advances in the use of bioelectrochemical systems. *Chemosphere*, 15, 1456.
- Pohl, A. (2020). Removal of heavy metal ions from water and wastewaters by sulfur-containing precipitation agents. *Water, Air, and Soil Pollution*, 231, 503.
- Prokkola, H., Nurmesniemi, E.-T., & Lassi, U. (2020). Removal of metals by sulphide precipitation using Na₂S and HS⁻ solution. *ChemEngineering*, 4, 51.
- Prombud, T., Wisassakwichai, C., Anusurain, E., & Methavithit, W. (2024). Ozone treatment strategies for efficient color removal in wastewater. *12^e International Electrical Engineering Congress (IEECON)*, IEEE, 1-4.

- Purkait, M. K., Mondal, P., & Das, P. P. (2023). Wastewater treatment in steel industries: Case studies, advances, and prospects. CRC Press.
- Radhia, C., Chayma, N., & Nassira, G. H. D. (2023). Transformation industrielle du cuir et les résidus de bétails. Université Echahid Chikh Larbi Tebessi, Tébessa.
- Rahnama, M. R., & Shaddel, L. (2018). Sustainability and determining the optimal population based on water resources in Mashhad, Iran. *International Journal of Environmental and Sustainable Development*, 17, 390-403.
- Rameshraj, D., & Suresh, S. (2011). Treatment of tannery wastewater by various oxidation and combined processes. *International Journal of Environmental Research*, 5, 349-360.
- Rashid, R., Shafiq, I., Akhter, P., Iqbal, M. J., & Hussain, M. (2021). A state-of-the-art review on wastewater treatment techniques: The effectiveness of adsorption method. *Environmental Science and Pollution Research*, 28, 9050-9066.
- Rey, A. (2012). Mise au point de méthodes pour l'analyse de substances critiques issues des rejets industriels et de la fabrication des produits de la filière cuir. Thèse de doctorat, Université Claude Bernard – Lyon I.
- Richardson, D. E., Yao, H., Frank, K. M., & Bennett, D. A. (2000). Equilibria, kinetics, and mechanism in the bicarbonate activation of hydrogen peroxide: Oxidation of sulfides by peroxymonocarbonate. *Journal of the American Chemical Society*, 122, 1729-1739.
- Rodier, J., Geoffroy, C., & Rodi, L. (1996). L'analyse de l'eau : eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer : chimie, physico-chimie, bactériologie, biologie. Dunod.
- Sadeghi, N., Moghaddam, J., & Ilkhchi, M. O. (2017). Kinetics of zinc sulfide concentrate direct leaching in pilot plant scale and development of semi-empirical model. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 27, 2272-2281.
- Samaké, D. (2008). Traitement des eaux usées de tanneries à l'aide de matériaux à base d'argile. Thèse de doctorat, Université Joseph-Fourier – Grenoble I.
- Sawadogo, B. (2018). Traitement des eaux usées industrielles par des procédés membranaires sous climat sahélien : cas des eaux usées de brasserie au Burkina Faso. Thèse de doctorat, Université de Montpellier & Institut International d'Ingénierie de l'Eau et de l'Environnement.
- Sawalha, H., Al-Jabari, M., Elhamouz, A., Abusafa, A., & Rene, E. R. (2020). Tannery wastewater treatment and resource recovery options. In *Waste biorefinery* (pp. 679-705). Elsevier.
- Saxena, G., Chandra, R., & Bharagava, R. N. (2017). Environmental pollution, toxicity profile and treatment approaches for tannery wastewater and its chemical pollutants. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, 240, 31-69.
- Shaddel Khalifelu, S., Hamid, N., Rahimi-ahar, Z., Seyedjabedar, N., Orouzadeh, A., Babapoor, A., & Seyfaee, A. (2024). Application of microencapsulated phase change

materials for controlling exothermic reactions. *Reviews in Chemical Engineering*, 40, 951-971.

Shaddel, S. (2020). Nutrient recovery from wastewater by crystallization – Improving the process efficiency, economics and product quality. Thèse de doctorat.

Shaddel, S., Bakhtiary-Davijany, H., Kabbe, C., Dadgar, F., & Sterhus, S. W. (2019). Sustainable sewage sludge management: From current practices to emerging nutrient recovery technologies. *Sustainability*, 11, 3435.

Shilov, V., Yusov, A., Fedoseev, A., Peretrukhin, V., & Delegard, C. H. (2008). Oxidation of uranium (IV) with oxygen in NaHCO₃ solution. *Radiochemistry*, 50, 460-465.

Sidi Mammam, O., & Hamrani, L. (2016). Rétention du chrome VI en milieux adueux par des phosphates de calcium issus de déchets naturels, Doctoral dissertation, UMMTO.

Silva, E. K., De Barros Fernandes, R. V., Borges, S. V., Botrel, D. A., & Queiroz, F. (2014). Water adsorption in rosemary essential oil microparticles: Kinetics, thermodynamics and storage conditions. *Journal of Food Engineering*, 140, 39-45.

Singh, B. J., Chakraborty, A., & Sehgal, R. (2023). A systematic review of industrial wastewater management: Evaluating challenges and enablers. *Journal of Environmental Management*, 348, 119230.

Slama, R. (2022). Santé environnementale : des lois faibles ou fragmentées. *Environnement, Risques & Santé*, 21, 340-354.

Sokić, M., Marković, B., Stanković, S., Kamberović, Ž., Štrbac, N., Manojlović, V., & Petronijević, N. (2019). Kinetics of chalcopyrite leaching by hydrogen peroxide in sulfuric acid. *Metals*, 9, 1173.

Soleymani EIL Bakhtiari, S., & Karbasi, S. (2024). Keratin-containing scaffolds for tissue engineering applications: A review. *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition*, 35, 916-965.

Song, Z., Williams, C., & Edyvean, R. (2004). Treatment of tannery wastewater by chemical coagulation. *Desalination*, 164, 249-259.

Sun, Y., Lee, S., & Lin, L. (2022a). Comparison of color development kinetics of tanning reactions of dihydroxyacetone with free and protected basic amino acids. *ACS Omega*, 7, 45510-45517.

Sun, Y., Zhou, Z., Jiang, H., Duan, Y., Li, J., Liu, X., Hong, L., & Zhao, C. (2022b). Preparation and evaluation of novel bio-based Bis-GMA-free dental composites with low estrogenic activity. *Dental Materials*, 38(2), 281-293.

Susilowati, S., Karaman, N., Prayuga, A., Aruba, D., & Suprianti, L. (2023). The effect of Sr²⁺ and Fe³⁺ cations and the stirring speed on the precipitation of barium sulfate in a batch system. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 49(1), 159-167.

Tabatabai Yazdi, S., Iranmanesh, P., Khorasanipour, N., & Saeednia, S. (2019). A comparative study of the isoelectronic Cd and Hg substitution in EDTA-capped ZnS nanocrystals. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 30(13), 13191-13200.

Tamersit, S. (2009). *Eaux résiduelles des tanneries et mégisseries : recyclage de l'eau et valorisation des matières polluantes des bains d'épilage-pelannage*, Mémoire de Magister, Université de Batna.

Tamersit, S. (2018). *Eaux résiduelles de tanneries (épilages/pelannage) : étude approfondie et application des technologies propres (recyclages et valorisation)*, Thèse de doctorat, Université Batna 1.

Tamersit, S., Bouhidel, K.-E., & Zidani, Z. (2018). Investigation of electro dialysis anti-fouling configuration for desalting and treating tannery unhairing wastewater: Feasibility of by-products recovery and water recycling. *Journal of Environmental Management*, 207, 334-340.

Tamersit, S., & Bouhidel, K.-E. (2020). Treatment of tannery unhairing wastewater using carbon dioxide and zinc cations for greenhouse gas capture, pollution removal and water recycling. *Journal of Water Process Engineering*, 34, 101120.

Tazerouti, N., & Amrani, M. (2010). Adsorption du Cr (VI) sur la lignine activée. *Revue des sciences de l'eau*, 23(3), 233-245

Tian, Y., He, W., Zhu, X., Yang, W., Ren, N., & Logan, B. E. (2017). Improved electrocoagulation reactor for rapid removal of phosphate from wastewater. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 5(1), 67-71.

Tissier-Raffin, M., Morin, D., Galey, L., & Garrigou, A. (2020). Rendre effectif le droit à un environnement sain : les défis scientifiques et juridiques soulevés par le concept d'exposome. *Revue juridique de l'environnement*, 45(3), 39-80.

Vicente-Martínez, Y., Caravaca, M., & Soto-Meca, A. J. (2020). Determination of very low concentration of bisphenol A in toys and baby pacifiers using dispersive liquid-liquid microextraction by in situ ionic liquid formation and high-performance liquid chromatography. *Processes*, 8(2), 301.

Weaver, P. P., & Billett, D. S. M. (2019). Environmental impacts of nodule, crust and sulphide mining: An overview. In *Deep-Sea Mining: Implications, Consequences & Perspectives* (pp. 27-62). Elsevier.

Whalen, D. (2020). *Evaluating the performance and impacts of seawater regeneration in an anion exchange process* [Master's thesis, University of British Columbia].

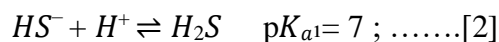
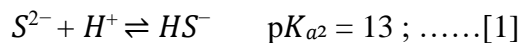
Worch, E. (2012). *Adsorption technology in water treatment*. Berlin, Germany : De Gruyter.

- Ye, Q., Li, Y., Zhuo, L., Zhang, W., Xiong, W., Wang, C., & Wang, P. (2018). Optimal allocation of physical water resources integrated with virtual water trade in water-scarce regions: A case study for Beijing, China. *Water Research*, 129, 264-276.
- Ye, W., Liu, H., Jiang, M., Lin, J., Ye, K., Fang, S., Xu, Y., Zhao, S., Van Der Bruggen, B., & HE, Z. (2019). Sustainable management of landfill leachate concentrate through recovering humic substance as liquid fertilizer by loose nanofiltration. *Water Research*, 157, 555-563.
- Ye, Y., Ngo, H. H., Guo, W., Liu, Y., Chang, S. W., Nguyen, D. D., Liang, H., & Wang, J. (2018). A critical review on ammonium recovery from wastewater for sustainable wastewater management. *Bioresource Technology*, 268, 749-758.
- Ye, Z.-L., Ghyselbrecht, K., Monballiu, A., Rottiers, T., Sansen, B., Pinoy, L., & Meesschaert, B. (2018). Fractionating magnesium ion from seawater for struvite recovery using electrodialysis with monovalent selective membranes. *Chemosphere*, 210, 867-876.
- Yusuf, A., Sodiq, A., Giwa, A., Eke, J., Pikuda, O., De Luca, G., Di Salvo, J. L., & Chakraborty, S. (2020). A review of emerging trends in membrane science and technology for sustainable water treatment. *Journal of Cleaner Production*, 266, 121867.
- Zabłocnicka-Świątek, M., & Krzywonos, M. (2014). Potentials of biosorption and bioaccumulation processes for heavy metal removal. *Polish Journal of Environmental Studies*, 23.
- Zárate-Gutiérrez, R., Gregorio-Vázquez, L., & Lapidus, G. (2015). Selective leaching of lead from a lead–silver–zinc concentrate with hydrogen peroxide in citrate solutions. *Chemical and Materials Quarterly*, 54, 305–309.
- Zhang, G., Ruan, J., & Du, T. (2020). Recent advances on photocatalytic and electrochemical oxidation for ammonia treatment from water/wastewater. *Applied Energy and Engineering*, 1, 310–325.
- Zhang, M., Wang, W., Zhong, L., Ji, F., & He, D. (2024). Bicarbonate used as a buffer for controlling nutrient solution pH value during the growth of hydroponic lettuce. *International Journal of Agriculture and Engineering Biology*, 17, 59–67.
- Zhao, C., & Chen, W. (2019). A review for tannery wastewater treatment: Some thoughts under stricter discharge requirements. *Environmental Science and Pollution Research*, 26, 26102–26111.
- Zhao, C., & Chen, W. (2019a). A review for tannery wastewater treatment: Some thoughts under stricter discharge requirements. *Environmental Science and Pollution Research*, 26, 26102–26111.
- Zhao, C., & Chen, W. (2019b). A review for tannery wastewater treatment: Some thoughts under stricter discharge requirements. *Environmental Science and Pollution Research*, 26, 26102–26111.

Annexe

Annexe

1. L'ion sulfure est considéré comme une base avec la diminution du pH, S^{2-} a tendance à disparaître pour former HS^- , puis H_2S , ça dépend du pH du milieu.



Ainsi, en appliquant la loi d'action de masse à ces deux réactions d'ionisation, on peut établir les relations suivantes : pK_{a1}

$$K_{a2} = \frac{|S^{2-}| * |H^+|}{|HS^-|} \quad (1)$$

$$K_{a1} = \frac{|HS^-| * |H^+|}{|H_2S|} \quad (2)$$

1. K_{a1} et K_{a2} sont, respectivement, les constantes de la 1ère et de la 2ème dissociation du sulfure d'hydrogène (H_2S).

2. Bilan de charge : $\sum[\text{cations}] = \sum[\text{anions}]$

$$|H^+| = |HS^-| + 2|S^{2-}| + |OH^-|$$

3. Bilan de matière : $[S^{2-}]_T = [H_2S]_L + [HS^-] + [S^{2-}]$

D'après (1) ont conclue :

$$[HS^-] = \frac{[S^{2-}] * [H^+]}{ka_2}$$

D'après (2) ont conclue :

$$[H_2S] = \frac{[HS^-] * [H^+]}{ka_1} = \frac{[S^{2-}] * [H^+]^2}{ka_1 ka_2}$$

Donc

$$[S^{2-}]_T = [S^{2-}]_L \left(1 + \frac{[H^+]}{ka_2} + \frac{[H^+]^2}{ka_1 * ka_2} \right)$$

$$[S^{2-}]_T = [S^{2-}]_L * (1 + 10^{pka_2 - Ph} + 10^{pka_1 + pka_2 - 2Ph})$$

4. $[S^{2-}] \% = \frac{100}{\alpha_{S^{2-}}}$ Avec $\alpha_{S^{2-}} = 1 + 10^{pka_2 - Ph} + 10^{pka_1 + pka_2 - 2Ph} \dots\dots(1)$

Avec la même méthode :

$$5. \quad [H_2S]_T \% = \frac{100}{\alpha_{H_2S}} \quad \text{Avec} \quad \alpha_{H_2S} = 1 + 10^{PH-7} + 10^{2PH-Pka_1-Pka_2} \dots(2)$$

$$6. \quad [HS^-]_T \% = \frac{100}{\alpha_{HS^-}} \quad \text{Avec} \quad \alpha_{HS^-} = 1 + 10^{7-PH} + 10^{PH-Pka_2} \dots\dots(3)$$

En se référant aux formules (1), (2), (3), on calcule les pourcentages des différentes formes de sulfures en fonction du pH.

PH	1	2	3	4	5	6
$[S^{2-}]_T\%$	9.999* 10^{-17}	9.999* 10^{-15}	9.999* 10^{-13}	9.999* 10^{-11}	9.90* 10^{-9}	9.09* 10^{-7}
$[HS^-]_T\%$	$9.999 \cdot 10^{-5}$	$9.999 \cdot 10^{-4}$	$9.999 \cdot 10^{-3}$	$9.999 \cdot 10^{-2}$	0.099	9.090
$[H_2S]_T\%$	99.9999	99.999	99.990	99.90	99.00	90.90

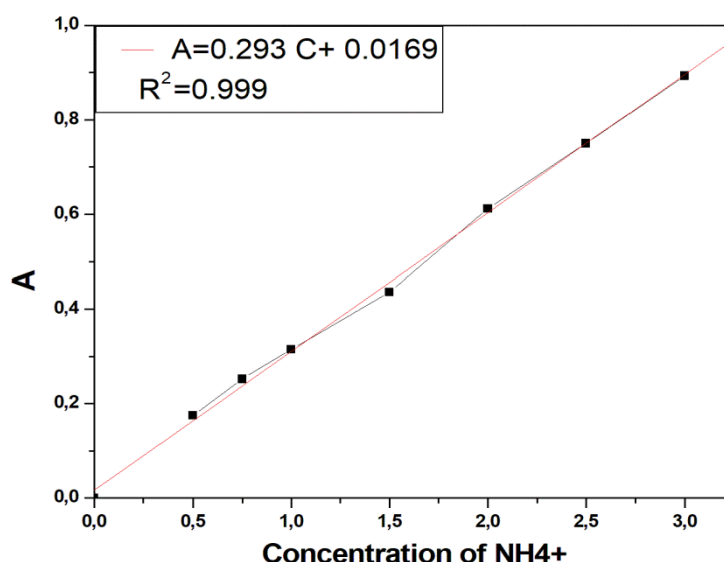
7	8	9	10	11	12	13	14
4.99* 10^{-5}	9.090* 10^{-4}	9.9* 10^{-3}	$9.9 \cdot 10^{-2}$	0.99	9.090	49.999	90.909
49.999	90.908	99	99.80	99.00	90.908	49.999	9.090
49.99	9.090	0.990	0.0998	9.90* 10^{-3}	9.09* 10^{-4}	4.99* 10^{-5}	9.090* 10^{-7}

-Dosage d'ammonium et la DCO

Pour la quantification de l'ammonium (NH_4^+), une méthode spectrophotométrique basée sur la norme ISO 7150 a été utilisée. Un échantillon d'eau de 2 ml a été mélangé à 2 ml d'un réactif salicylate-hypochlorite, formant un complexe bleu après une heure de réaction. L'absorbance a été mesurée à 655 nm. Ce test est essentiel pour évaluer les concentrations d'azote dans les eaux usées, qui peuvent contribuer à l'eutrophisation des plans d'eau naturels. La teinte verdâtre indique la présence d'ions. Les résultats de cette étude sont présentés dans Tableau 2 et illustrés dans la Figure.1. La courbe est une droite avec une valeur R^2 de 0,999, décrite par l'équation : $A=0,293C+0,0169$

Tableau 2. Courbe d'étalonnage de l'ammonium.

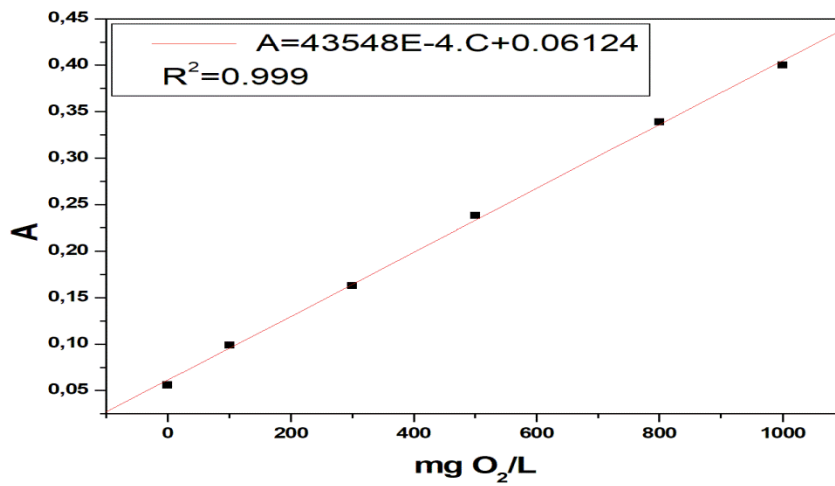
Concentration	0.25	0.5	0.75	1	1.5	2	2.5	3
A	0.123	0.175	0.252	0.315	0.436	0.612	0.750	0.893

**Figure.1.** La courbe d'étalonnage de l'ammonium.

La Demande Chimique en Oxygène (DCO) a été mesurée pour évaluer la pollution organique. La DCO est une mesure critique de la matière organique dans les eaux usées, qui peut réduire les niveaux d'oxygène dans les eaux réceptrices, nuisant ainsi aux écosystèmes aquatiques. Un échantillon d'eau de 2,5 mL a été mélangé avec 1,5 mL de solution de digestion et 3,5 mL de réactifs acides, puis chauffé à 150°C pendant deux heures. Après refroidissement, l'absorbance a été mesurée à 600 nm. Le mélange est chauffé à reflux à une température de 150 ± 20 °C pendant deux heures avant d'être laissé refroidir à température ambiante. L'absorbance est ensuite enregistrée à $\lambda = 600$ nm. Cette procédure est appliquée à la fois aux échantillons synthétiques et réels. La courbe d'étalonnage et les résultats correspondants sont présentés respectivement sur la Figure 2 et au Tableau 3.

Tableau 3. La courbe d'étalonnage de la DCO.

C	O	100	300	500	800	1000
A	0.056	0.099	0.163	0.238	0.339	0.4

**Figure 2.** La courbe d'étalonnage de la DCO

Abstract

This research focuses on the application of clean technologies for the treatment of tannery effluents, aiming to purify and recycle wastewater while separating, recovering, or eliminating key pollutants such as chromium, ammonium, and sulfides. Innovative and feasible methods have been developed, including ion exchange coupled with precipitation for ammonium recovery, zinc salt precipitation followed by controlled oxidation for sulfide removal, and chromium recovery through ion exchange. These processes contribute to sustainable effluent treatment, with significant environmental, technological, and socio-economic benefits.

Keywords : Tannery, clean technologie, traitement effluent, chromium, ammonium, sulfied

Résumé

L'objectif principal de cette recherche est de développer et de démontrer la faisabilité de technologies propres appliquées aux effluents de l'industrie de la tannerie, permettant à la fois la purification et le recyclage de l'eau, ainsi que la séparation, la valorisation ou l'élimination des principaux polluants tels que les sulfures, le chrome et les sels d'ammonium. Cette étude apporte ainsi des solutions innovantes, techniquement viables et adaptées aux réalités. Parmi les résultats obtenus, on note la séparation et la valorisation des sels d'ammonium par un procédé couplant échange d'ions et précipitation, l'élimination efficace des sulfures par précipitation au sel de zinc suivie d'une oxydation contrôlée, ainsi que la récupération du chrome à l'aide d'un procédé d'échange d'ions. Ces avancées présentent des retombées positives à la fois sur les plans environnemental, technologique et socio-économique, et contribuent à poser les bases d'un traitement durable des effluents de la tannerie .

Mot Clé : Tannerie, technologie propre, traitement des effluents, chrome, ammonium, sulfure

المخلص

تركز هذه الدراسة على تطبيق التقنيات النظيفة لمعالجة مياه الصرف الناتجة عن المدابغ، بهدف تنقية وإعادة تدوير المياه المستعملة، مع فصل واسترجاع أو إزالة الملوثات الرئيسية مثل الكروم، والأمونياك، والكبريتيدات. تم تطوير طرق مبتكرة وقابلة للتنفيذ، تشمل التبادل الأيوني المقترن بالترسيب لاسترجاع الأمونيوم، والترسيب بأملاح الزنك متبوعاً بالأكسدة المراقبة لإزالة الكبريتيدات، واسترجاع الكروم من خلال التبادل الأيوني. تسهم هذه العمليات في معالجة مستدامة لمياه الصرف، مع فوائد بيئية وتقنية واجتماعية واقتصادية كبيرة.

الكلمات المفتاحية: المدابغ، التقنيات النظيفة، معالجة المياه العادمة، الكروم، الأمونيوم، الكبريتيدات.