

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

Université de BATNA-1



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'environnement

Par :

BENBRAHIM Selma

Thème :

Évaluation et traitement des eaux résiduaires de l'industrie du cuir :
Application des techniques chimiques et membranaires

Soutenue le : 09.04.2026

Devant le Jury

Hamada HABA	Professeur	Université de Batna-1	Président
Sabrina Tamersit	Professeur	Université de Batna-1	Encadrante
Afaf LALMI	MCA	Université de Batna-1	Co-rapporteur
Mustapha CHIKHI	Professeur	Université de Constantine-3	Examinateur
Messaoud BENAMIRA	Professeur	Université de Jijel	Examinateur
Chahrazad AMRANE	MCA	Université de Batna-1	Examinatrice

Dédicaces

À mes chers parents,

*Pour votre amour inconditionnel, vos sacrifices et vos prières, je
vous dédie ce travail.*

Ce succès est avant tout le vôtre.

À mes chers frères et sœurs,

*Merci pour votre amour, vos prières et votre présence
réconfortante. Vous êtes une source de force et de motivation dans
ma vie.*

À tous mes amis et collègues

À toutes les personnes chères à mon cœur,

À celles et ceux qui m'ont soutenue, encouragée et inspirée,

Je vous dédie ce travail avec reconnaissance et affection.

Remerciements

Louange à Allah, Tout-Puissant, Clément et Miséricordieux, qui m'a accordé la patience, la détermination et le courage nécessaires pour mener à bien ce travail.

Ce travail a été réalisé au sein de laboratoire de recherche de chimie et chimie de l'environnement (LCCE) à l'université **HADJ LAKHDAR –BATNA01–**.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à mon encadrante, **Pr. TAMERSIT Sabrina**, pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail, la qualité de son accompagnement et la richesse de ses conseils scientifiques. Sa patience, sa disponibilité et ses encouragements constants m'ont été d'un grand soutien tout au long de la réalisation de cette thèse.

J'adresse également mes sincères remerciements à mon co-encadrante, **Dr. LALMI Afaf**, pour son accompagnement constant, sa disponibilité et la richesse de ses conseils qui ont fortement contribué à l'aboutissement de ce travail.

Je tiens à remercier sincèrement les membres du jury, **Pr. HABA Hamada de l'université de Batna 01**, **Pr. CHIKHI Mustapha de l'université de Constantine –03–**, **Pr. BENAMIRA Messaoud de l'université de Jijel**, **Dr. AMRANE Chahrazad de l'université de Batna–01** et **Dr.MESSAADIA Lamine de l'université de Jijel** pour avoir accepté d'évaluer cette thèse. Je suis particulièrement honorée de bénéficier de leur expertise scientifique et de la valeur ajoutée de leurs observations et recommandations.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à mon gérant de travail **Mr. BEZAI Nadjib** pour sa confiance, son accompagnement et ses encouragements constants.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à **M. YAHIAOUI Abdelkrim** responsable commercial de la tannerie **ACED BATNA**, et à **M^{me} BOUKHERBACHE Sara**, responsable du laboratoire, pour leur accueil, leur disponibilité et l'appui précieux qu'ils m'ont offert tout au long de mes travaux.

Je souhaite également exprimer ma profonde gratitude à **M. BOUAKKAZ Samir**, chef de station de surveillance de l'environnement de Batna, pour son soutien et l'intérêt qu'il a porté à ce travail. Mes sincères remerciements vont aussi à toute l'équipe du laboratoire, en particulier **M^{me} TOULBA Meriem**, **M^{me} MEGAACHE Amel** et **M^{me} FERAH Amina** pour leur aide précieuse,

leur accompagnement technique et leur collaboration tout au long de la réalisation de mes analyses.

Je tiens également à remercier toute l'équipe du laboratoire de chimie et chimie de l'environnement, en particulier **Dr. AMRANE Chahrazad** et **Dr. BENMAHDI Fatiha**, pour leur aide, leur disponibilité et leurs précieux conseils qui m'ont été d'un grand apport dans la réalisation de ce travail.

Je exprime également ma gratitude aux ingénieurs du laboratoire, en particulier **M^{me}. AMAMRA Fatma**, **M^{me}. BENYERBAH Meriem** et **Dr. Baasou Zahra** pour leur assistance technique, leur disponibilité et leurs précieux conseils qui ont contribué à la réalisation de ce travail.

Je remercie également mes collègues de doctorat, **M^{me} CHEMLAL Fatima** et **MEDDOUR Hanane**, pour leur soutien, leurs échanges constructifs et les moments de partage qui ont enrichi cette expérience de recherche.

Je tiens à manifester ma reconnaissance la plus sincère envers toutes les personnes qui, directement ou indirectement, ont contribué à la réalisation de ce travail.

Je tiens à adresser mes remerciements les plus profonds à mes chers parents, pour leur amour, leurs sacrifices et leur soutien indéfectible. Leur confiance, leurs prières et leurs encouragements constants ont été ma principale source de motivation tout au long de ce parcours.

Liste des figures

Chapitre I : Généralités sur l'industrie du cuir

Figure I.1. Schéma explicatif de l'industrie du cuir	21
Figure I.2. Schéma représentatif des étapes de fabrication du cuir	22
Figure I.3. Contexte mondial de l'industrie du cuir	23
Figure I.4. Situation géographique de l'unité de la tannerie ACED/Batna	26
Figure I.5. Schéma explicatif de l'ensemble des étapes de la phase de rivière	28
Figure I.6. Illustration d'un complexe de coordination entre le chrome trivalent (Cr^{3+}) et les chaînes peptidiques du collagène	30
Figure I.7. Schéma explicatif des étapes de la phase de Tannage	30
Figure I.8. Photographie de l'essoreuse de l'unité de la tannerie ACED/Batna.....	31
Figure I.9. Photographie de l'étape de séchage de l'unité de la tannerie ACED/Batna	32
Figure I.10. Impact des rejets d'eaux usées des tanneries.....	40
Figure I.11. Diagramme de pourbaix des sulfures tracés à 25°C pour une concentration d'espèces dissoutes 0.1M.....	42

Chapitre II : Techniques de traitement

Figure II.1. Proportion des différentes méthodes utilisées dans le traitement des eaux usées	49
Figure II. 2. Schéma explicatif du phénomène d'adsorption.....	52
Figure II. 3. Procédés d'oxydation avancée	55
Figure II. 4. Classifications POA utilisées dans le traitement des eaux usées de tannerie	55
Figure II. 5. Représentation schématique des principes de séparation de la microfiltration (MF), de l'ultrafiltration (UF), de la nanofiltration (NF) et de l'osmose inverse (OI)	57
Figure II. 6. Principe de l'électrodialyse conventionnelle.....	60
Figure II. 7. Processus de la dialyse	62
Figure II. 8. Principe de la dialyse croisée	64

Chapitre III : Evaluation et caractérisation des eaux résiduares des différents bains de la tannerie, unité ACED Batna

Figure III. 1. Histogramme qui représente nombre de peaux traitées des différents échantillons de bain d'épilage et déchaulage de la tannerie, unité Batna.....	72
Figure III. 2. Histogramme qui représente le nombre de peaux traitées des différents échantillons de bain de tannage et teinture de la tannerie, unité Batna.	72
Figure III. 3. Diagramme du suivi de la Température dans les eaux résiduares des bains de tannage, d'épilage, déchaulage et de teinture, unité Batna.	74
Figure III. 4. Diagramme du suivi de pH à 20 C° dans les eaux résiduares de tannage, d'épilage, déchaulage et de teinture, unité Batna.	74
Figure III. 5. Diagramme du suivi de la conductivité à 20 C° dans les eaux résiduares des bains de tannage, d'épilage, déchaulage et de teinture, unité Batna.....	75
Figure III. 6. Diagramme du suivi de la turbidité à 20 C° dans les eaux résiduares des bains de tannage, d'épilage, déchaulage, unité Batna.	76
Figure III. 7. Histogramme du suivi de la concentration du chrome dans les eaux résiduares du bain de tannage, unité Batna	77
Figure III. 8. Diagramme du suivi de la concentration de calcium dans les eaux résiduares d'épilage et de déchaulage, unité Batna.....	77

Figure III. 9. Histogramme du suivi de la concentration de l'ammonium dans les eaux résiduaires dans le bain de décaulage, unité Batna.	78
Figure III. 10. Diagramme du suivi de la concentration des chlorures dans les eaux résiduaires d'épilage et de tannage, unité Batna.	79
Figure III. 11. Histogramme du suivi de la concentration des sulfures dans les eaux résiduaires d'épilage, unité Batna.	80
Figure III. 12. Histogramme du suivi de la concentration de sulfate dans les eaux résiduaires du bain de tannage, unité Batna.	81
Figure III. 13. Diagramme du suivi de la demande chimique en oxygène dans les eaux résiduaires de tannage, d'épilage, décaulage et colorant de la tannerie, unité Batna.	83
Figure III. 14. Diagramme du suivi de la demande biochimique en oxygène dans les eaux résiduaires d'épilage, de décaulage et de tannage, unité Batna.	84
Figure III. 15. Histogramme du suivi de la concentration de colorant dans les eaux résiduaires de bain de colorant de la tannerie, unité Batna.	85

Chapitre IV : Élaboration du nano-ZnS : synthèse et photodégradation d'un colorant

rouge

Figure IV. 1. Schéma des étapes de nanoparticule ZnS-NP.	91
Figure IV. 2. Formule chimique du colorant Acide Rouge 88.	92
Figure IV. 3. Spectre d'absorption du colorant rouge acide 88 (dans le visible).	93
Figure IV. 4. Courbe d'étalonnage de colorant Basic rouge acide 88.	94
Figure IV. 5. Spectre FTIR nanoparticule : a) pour ZnS-NP synthétique, b) pour ZnS-NP Bain d'épilage.	96
Figure IV. 6. Diffractogrammes des Rayons X de nanoparticule : a) pour ZnS-NP synthétique, b) pour ZnS-NP Bain d'épilage.	98
Figure IV. 7. Effet du pH sur la dégradation de rouge acide 88 (concentration initiale : 20 mg/l, la dose de ZnS450 : 1.5 mg/L, Température : 25C°).	99
Figure IV. 8. Effet de la dose de nanoparticule sur la dégradation de rouge acide 88 (concentration initiale : 20 mg/L, pH=4, Température : 25C°).	100
Figure IV. 9. Effet du temps de contact sur la dégradation de rouge acide 88 (concentration initiale : 20 mg/l, masse de ZnS450 : 25 mg/L, pH = 4, Température : 25C°).	101
Figure IV. 10. Effet de la concentration de colorant sur la dégradation par ZnS450 (Dose de ZnS450 : 2,5 mg/L, Température : 25C°).	102
Figure IV. 11. La cinétique de colorant rouge acide 88.	103
Figure IV. 12. Mécanisme de dégradation de rouge acide 88.	104

Chapitre V : Application de la dialyse de donnan et l'oxydation de Fenton pour une élimination successive de l'ammonium et de la DCO des effluents du bain de décaulage

Figure V. 1. Schéma simplifié du dispositif expérimental du système de dialyse de diffusion (DD). ..	109
Figure V. 2. Les concentrations d'ions NH ₄ ⁺ dans les compartiments d'alimentation et de réception lors de la dialyse d'une solution de 100 mL contenant 200 mg/L de NH ₄ ⁺ et 250 mg/L de Ca ²⁺ contre 100 mL de NaCl (rapport molaire Na ⁺ /NH ₄ ⁺ égal à 1:1).	113
Figure V. 3. L'étude de l'impact du rapport molaire Na ⁺ /NH ₄ ⁺ sur le taux de récupération des ions ammonium (NH ₄ ⁺) en utilisant une membrane monovalente CMX. Le compartiment récepteur contenait 100 mL de solution de Na ⁺	114

Figure V. 4.L'étude de l'impact de la concentration initiale en NH_4^+ sur le taux de récupération des ions ammonium (NH_4^+) en utilisant une membrane monovalente CMX. Le compartiment récepteur contenait 100 mL de solution de Na^+	115
Figure V. 5.Évolutions théoriques de la fraction de NH_4^+ en fonction du pH (à l'aide du logiciel Hydra-Medusa).....	115
Figure V. 6.étude de l'impact du pH de la solution sur le taux de récupération des ions ammonium (NH_4^+) en utilisant une membrane monovalente CMX. Le compartiment récepteur contenait 100 mL de solution de Na^+	116
Figure V. 7.L'étude de l'impact de la présence de la matière organique dans le compartiment d'alimentation contenant 100 mL de NH_4Cl sur le taux de récupération des ions ammonium (NH_4^+) en utilisant une membrane monovalente CMX.....	118
Figure V. 8.Variation de la concentration résiduelle en NH_4^+ et du taux de récupération du NH_4^+ après chaque cycle de dialyse de diffusion (DD).....	119
Figure V. 9.Effet de la dose de H_2O_2 sur la dégradation de la DCO et sur l'efficacité de dégradation (f) (encadré), par la réaction de Fenton.	120
Figure V. 10.Effet de la dose de Fe^{2+} sur la dégradation de la DCO et sur l'efficacité de dégradation (f) (encadré), par la réaction de Fenton.	121
Figure V. 11.Effet du temps sur la dégradation de la DCO par la réaction de Fenton.....	122

Chapitre VI : Décoloration des eaux usées de teinture du cuir à l'aide d'une résine échangeuse d'anions Purolite : étude expérimentale, théorique et de réutilisabilité

Figure VI. 1.Schéma représente les étapes d'élimination de colorant MB-AFP 135	131
Figure VI. 2.Spectres FTIR de la résine Purolite A400E (A) après adsorption et (B) avant adsorption du colorant MB-AFP135	132
Figure VI. 3.Effet du temps de contact de la capacité d'adsorption du colorant MB-AFP135	133
Figure VI. 4.Effet de la dose de la résine purolite A400 E sur l'adsorption du colorant MB-AFP135.....	134
Figure VI. 5.Effet du pH sur la capacité d'adsorption du colorant MB-AFP135	135
Figure VI. 6.Effet de la température sur la capacité d'adsorption du colorant MB-AFP135	136
Figure VI. 7.Evolution de la capacité d'adsorption en fonction du temps de contact et de la concentration initiale en MB-AFP135.....	137
Figure VI. 8.Expériences par lots pour comparer l'efficacité d'adsorption de la résine brute par rapport à la résine broyée dans des conditions optimales	138
Figure VI. 9.Effet de Na_2SO_4 sur l'adsorption de MB-AFP135 sur résine Purolite A400.....	139
Figure VI. 10.Isothermes d'adsorption de Langmuir (a), de Freundlich(b) et de Temkin(c) pour la résine purolite.....	141
Figure VI. 11.Représentation des modèles cinétiques pseudo-premier-ordre (a) and pseudo-second-ordre (b).....	143
Figure VI. 12.Graphique linéaire de l'équation de Van't Hof, $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ pour l'adsorption de MB-AFP135 sur la résine Purolite A400E	145
Figure VI. 13.Cycles d'adsorption/désorption du MB-AFP135 sur résine Purolite A400E.....	147
Figure VI. 14.Spectres UV-visibles de (A) eaux usées réel de colorant de tanneries et (B) des eaux usées de colorants synthétiques, traitées par Purolite A400E (dose de résine 5 g L ⁻¹).....	148

Liste des tableaux

Chapitre I : Généralités sur l'industrie du cuir

Tableau I.1.Capacité de production de cuir en Algérie	25
Tableau.I.2.Consommation de l'eau pour chaque étape de production.....	34
Tableau.I.3.Les débits journaliers des eaux usées de la tannerie de Batna à différentes opérations en fonction de nombre de peaux et le poids	34
Tableau I.4.Les produits utilisés et l'impact environnementale dans chaque étape.....	37
Tableau.I.5.Résumé sur la conséquence de chaque effluent de l'industrie du cuir	39
Tableau.I.6.Les groupes fonctionnels Melioderm Black AFP 135 (MB-AFP135) et leurs pKa.....	46

Chapitre II : Techniques de traitement

Tableau II.1.Techniques membranaires appliquées au traitement et à la filtration de l'eau	56
Tableau II. 2.Quelques études comparatives de l'utilisation de l'ultrafiltration dans le traitement des eaux usées de tannerie	58

Chapitre III : Evaluation et caractérisation des eaux résiduares des différents bains de la tannerie, unité ACED Batna

Tableau III. 1.Les normes de rejets exigées en Algérie.....	66
Tableau III. 2 Techniques de conservation de l'eau usée pour chaque paramètre	68
Tableau III. 3.Résultats du coefficient K obtenus pour les divers échantillons analysés de bain d'épilage.....	84
Tableau III. 4.Résultats du coefficient K obtenus pour les divers échantillons analysés de bain de déchargage.....	84
Tableau III. 5.Résultats du coefficient K obtenus pour les divers échantillons analysés de bain de tannage	85
Tableau III. 6.. Résultats moyens des bains de dépilage, déchargage, tannage et de teinture, Unité de Batna.....	86

Chapitre IV : Élaboration du nano-ZnS : synthèse et photo-dégradation du colorant rouge 88

Tableau IV. 1.Caractéristiques physico-chimiques du colorant Rouge Acide 88	92
---	----

Chapitre V : Application de la dialyse de donnán et l'oxydation de Fenton pour une élimination successive de l'ammonium et de la DCO des effluents du bain de déchargage

Tableau V. 1.Caractéristiques du bain de délainage à l'unité de tannerie de Batna (Algérie)	112
Tableau V. 2.La reproductibilité de la méthode de traitement proposée a été testée sur différents effluents de délainage de tannerie.	123
Tableau V. 3.Comparaison entre le système de dialyse de diffusion/réaction de Fenton (DD/Fenton) et d'autres méthodes.....	124

Chapitre VI : Décoloration des eaux usées de teinture du cuir à l'aide d'une résine échangeuse d'anions Purolite : étude expérimentale, théorique et de réutilisabilité

Tableau VI. 1. Les principales propriétés physico-chimiques du Purolite A400 E.....	129
Tableau VI. 2. Les valeurs de paramètres des modèles d'isothermes étudiés :.....	141
Tableau VI. 3. Tableau des paramètres cinétiques de l'élimination de colorant.....	143
Tableau VI. 4. les paramètres thermodynamiques pour le colorant sur l'adsorption de la résine purolite A400E.....	145
Tableau VI. 5. Valeurs des paramètres thermodynamiques	146
Tableau VI. 6. Caractérisation des effluents de colorant du cuir avant et après l'essai par lots	148
Tableau VI. 7. Capacité d'adsorption de différentes résines anioniques	149

SOMMAIRE

Introduction générale.....	17
CHAPITRE I	19
Généralités sur l'industrie du cuir.....	19
Introduction	20
I.1. L'industrie du cuir, Importance.....	20
I.2. Industrie du cuir, Processus de transformation du cuir	21
I.3. L'industrie du cuir à l'échelle mondiale : enjeux et indicateurs statistiques.....	23
I.4. L'industrie du cuir en Algérie	24
I.5. Site d'étude : Unité de tannerie-mégisserie de Batna	25
I.6. Aperçu général du processus de fabrication du cuir	26
I.6.1. Conservation de la peau animale.....	26
I.6.2. Étapes fondamentales du processus de fabrication du cuir	26
Phase A : Section rivière	27
Phase B : Section de tannage.....	28
Phase C : Section retannage (RNTN).....	30
Phase D : Section de corroyage	31
Phase E : Section de finissage	32
I.7. Consommation des ressources	33
I.7.1. Utilisation de l'eau, produits chimiques et l'énergie dans l'industrie du cuir :.....	33
I.7.2. Utilisation de l'eau et de produits chimique	33
I.7.3. Consommation de l'énergie	35
I.8. Impact environnemental de l'industrie du cuir	35
I.8.1. Pollution de l'eau de surface	36
I.8.2. Pollution de l'air.....	36
I.8.3. Pollution du sol	37
I.9. Substances polluantes majeures identifiées dans les bains de traitement du cuir	40
I.9.1. Sulfures : origine, caractéristiques chimiques et effets toxicologiques.....	40
Réaction d'oxydoréduction	41
Réaction de précipitation.....	42
I.9.2. La matière organique (DCO, DBO) : origine, caractéristiques chimiques et effets toxicologiques	42
I.9.3. La salinité : origine, caractéristiques chimiques et effets toxicologiques	43
I.9.4. Le pH : effets toxicologiques et influence sur la mobilité des polluants	43

I.9.5. L'ammonium, caractéristiques et risques toxicologiques	43
I.9.6. Le chrome caractéristique et risques toxicologiques.....	45
I.9.7. Colorant Melioderm Black AFP 135 (MB-AFP135).....	45
Conclusion.....	46
CHAPITRE II.....	48
Techniques de traitement	48
Introduction	49
II. 1. Traitement physico-chimique	50
II. 1.1. Oxydation des sulfures par l'oxygène de l'air en présence d'un catalyseur	50
II. 1.2. Oxydation des sulfures à l'aide de composés peroxydé	50
II. 1.3. Coagulation-floculation	51
II. 1.4. Adsorption	51
II.2. Traitement biologique.....	52
II.2.1. Aérobie	52
II.2.2. Anaérobie.....	53
II.3. Technique de traitement émergents	53
II.3.1. Techniques Anammox	54
II.3.2. Procédés d'oxydation avancée (POA)	54
II. 4. Technologies propres.....	56
II.4.1. Les techniques membranaires.....	56
II. 4.1.1. Généralités	56
II. 4.1.2.les techniques membranaires à gradient de pression :	57
II. 4.1.2.1. Microfiltration (MF)	57
II. 4.1.2.2. L'ultrafiltration (UF).....	58
II. 4.1.2.3. Nanofiltration (NF).....	59
II.4.1.2.4. Osmose inverse (OI)	59
II. 4.1.3. Technique de déférence de potentiel électrique: électrodialyse.....	60
II. 4.1.4. Technique de déférence de concentration.....	61
II. 4.1.4.1. Dialyse	61
II. 5.1.4.2. Dialyse croisée.....	62
Principe de la dialyse croisée	63
Conclusion.....	64
CHAPITRE III	65
Evaluation et caractérisation des eaux résiduaires des différents bains de la tannerie, unité ACED Batna.....	65
Introduction	66
III.1. Matériels et méthodes.....	67

III.1.1. Echantillonnage et conservation.....	67
III.2. Les paramètres et les analyses physico-chimiques effectués	69
III.2.1. pH , température et conductivité	69
III.2.2. Turbidité.....	69
III. 2.3. Cations et les Anions	69
III.2.4. Azote	70
III.2.5. Critère de la pollution organique	70
III.2.6. Analyse du colorant.....	71
III.3. Résultats et discussions	71
III.3.1. Suivre du Nombre de peaux traitées :.....	71
III.3.2. Analyse de la Température, pH et Conductivité.....	72
III.3.3. Analyse de la turbidité.....	75
III.3.4. Analyse des Cations et des Anions.....	76
III.3.4.1. Analyse des cations	76
III.3.4.1.1. Analyse du Chrome III	76
III.3.4.1.2. Analyse du calcium	77
III.3.4.1.3. Analyse de l'ammonium	78
III.3.4.2. Analyse des anions	78
III.3.4.2.2. Analyse des sulfures	79
III.3.4.2.3. Analyse des sulfates	81
III.3.5. Critère de la pollution organique	82
III.3.5.1. Analyse de la demande chimique en oxygène (DCO)	82
III.3.5.2. Analyse de la demande biochimique en oxygène (DBO5)	83
III.3.5.3. Calcul du rapport DCO/DBO5.....	84
III.4. Analyse du colorant.....	85
III.5. Résumé des résultats obtenus	86
Conclusion.....	87
CHAPITRE IV	88
Élaboration du nano-ZnS : synthèse et photo-dégradation du colorant rouge 88.....	88
Introduction	89
IV.1. Matériels et méthodes	90
IV.1.1. Préparation de nanoparticules	90
IV.1.2. Le colorant Rouge acide 88.....	91
IV.2. Résultats et discussion.....	92
IV.2.1. Spectre d'absorption et détermination de λ max du colorant Rouge acide 88	92
IV.2.2. La courbe d'étalonnage du rouge acide 88.....	93
IV.2.3. Caractérisation du ZnS-NP.....	94

IV.2.3.1. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	94
Pour ZnS-NP synthétique (a)	94
Conclusion comparative	95
IV.2.3.2. Analyse par Diffraction des Rayons X (DRX).....	96
IV .3. Application de nanoparticule ZnS ₄₅₀ à partir de bain épilage pour la dégradation du colorant anionique par photocatalyse	99
IV.3.1. Optimisation des conditions opératoires	99
IV.3.1.1. Influence du pH.....	99
IV.4.2. Influence de la dose de nanoparticules de ZnS ₄₅₀	100
IV.4.3. Influence du temps de contact.....	101
IV.4.4. Influence de la concentration initiale du colorant	102
IV.4.5. Cinétique de dégradation du colorant rouge acide 88 par ZnS ₄₅₀	102
IV.4.6. Mécanisme de dégradation du colorant.....	104
Conclusion.....	105
Introduction	107
V.1.Matériels et méthodes.....	107
V.1.1. Réactifs chimiques.....	107
V.1.2. L’effluent de déchaulage des tanneries	108
V.1.3. Méthodes d’analyse	108
V.1.4. Cellule de dialyse Donnan.....	109
V.2. Procédure expérimentale	110
V.2.1. Procédure de dialyse Donnan (DD).....	110
V.2.2. Oxydation par Fenton	110
V.3.Résultats et discussion.....	111
V.3.1. Caractérisation de l’effluent de déchaulage.....	111
V.3.2. Dialyse Donnan avec membrane échangeuse de cations monovalents : expérience de faisabilité	112
V.3.3. Optimisation des paramètres du système.....	113
V.3.3.1. Effet du rapport Na ⁺ /NH ₄ ⁺	113
V.3.3.2. Effet du pH	114
V.3.3.2. Effet de la concentration initiale en NH ₄ ⁺	116
V.6.3.3. Effet de la composition de la solution réceptrice : comparaison entre NaCl et NaOH	117
V.6.3.4. Effet de la présence de matière organique.....	117
V.5.Application de la dialyse Donnan sur un effluent réel de déchaulage.....	118
V.5.Procédure d’oxydation Fenton.....	119
V.5.1. Effet de la dose de H ₂ O ₂ sur la dégradation de la DCO.....	119
V.5.2. Effet de la dose de Fe ²⁺ sur la dégradation de la DCO	120
V.5.3. Effet du temps sur la dégradation de la DCO.....	121

V.6. Test de reproductibilité de la méthode proposée sur divers effluents de déchauffage de tannerie	122
V.7. Comparaison entre l'approche intégrée dialyse Donnan / oxydation Fenton et autres méthodes	123
Conclusion.....	124
Introduction	127
VI. Matériels et méthodes	128
VI.1. Appareillage	128
VI.2. Matériaux	129
VI.2.1. Colorant.....	129
VI.2.2. Résine.....	129
VI.2. Méthodes.....	129
VI.2.1. Méthodes analytiques.....	129
VI.2.1. Adsorption en mode discontinu.....	130
VI.3. Résultats et discussion.....	131
VI.3.1. Caractérisation par spectres FTIR.....	131
VI.3.2. Paramètres d'adsorption.....	133
VI.3.2.1. Effet du temps de contact.....	133
VI.3.2.2. Effet de la dose de résine.....	134
VI.3.2.3. Effet de pH de la solution.....	134
VI.3.2.4. Effet de la température	136
VI.3.2.5. Effet de la concentration initiale du colorant MB-AFP135	137
VI.3.2.6. Effet de la taille des particules de l'adsorbant.....	137
VI.3.2.7. Effet des sels interférents	139
VI.3.3. Isotherme d'adsorption.....	140
VI.3.4. Cinétique d'adsorption	142
VI.3.4. Etude thermodynamique	144
VI.3.5. Étude de désorption du colorant MB-AFP135	146
VI.3.5 Traitement d'effluents reels	147
Conclusion.....	150
Références bibliographique	152
Conclusion générale	170
Annexes	173

Introduction générale

Introduction générale

La préservation de l'environnement s'impose aujourd'hui comme un enjeu central dans l'élaboration et la mise en œuvre des stratégies de développement durable à l'échelle mondiale[1]. Parmi les secteurs industriels les plus concernés, l'agroalimentaire, la papeterie, le textile et, plus spécifiquement, la tannerie, figurent parmi les principales sources de pollution. L'industrie du cuir se caractérise en effet par l'utilisation massive de produits chimiques et par la génération d'importants volumes d'eaux résiduelles fortement chargées en matières organiques, en métaux lourds tels que le chrome, en sels et en composés potentiellement toxiques[2]. En l'absence de traitements adéquats, ces rejets contribuent à la dégradation des milieux récepteurs, à la perturbation des écosystèmes aquatiques et à une augmentation notable des risques pour la santé publique et l'équilibre environnemental[3].

L'ampleur de ces enjeux n'a été pleinement reconnue qu'avec l'émergence d'une conscience environnementale renforcée, qui impose désormais de considérer la gestion et le traitement des effluents industriels comme une priorité scientifique, technologique et réglementaire. Dans ce contexte, l'étude et l'optimisation des procédés de traitement des eaux usées de tannerie revêtent un intérêt majeur, tant pour la réduction de l'impact environnemental de ce secteur que pour l'adaptation aux nouvelles exigences de durabilité et de valorisation des ressources.

Face à ces problématiques, de nombreux travaux ont proposé une diversité de techniques de traitement des effluents de tannerie[4], incluant des procédés biologiques[5], physico-chimiques[4], des techniques d'oxydation avancée[6], l'adsorption[6], des technologies membranaires[7] ainsi que des approches hybrides intégrant plusieurs procédés. Ces stratégies visent à améliorer l'efficacité d'élimination des polluants, à réduire les coûts de traitement et à promouvoir la réutilisation des eaux épurées dans une logique d'économie circulaire.

Au regard de ces considérations, la présente thèse de doctorat s'inscrit dans une démarche visant à proposer, développer et évaluer des techniques de traitement — membranaires, physico-chimiques ou intégrées — adaptées aux effluents issus des différentes étapes du procédé de tannage, notamment les bains d'épilage, de déchaulage et de teinture. Dans le cadre de ce travail, nous avons également réalisé une évaluation détaillée et une caractérisation physico-chimique complète des eaux résiduelles provenant des différents bains de l'unité de tannerie ACED Batna, permettant d'identifier la nature et les niveaux de pollution associés à chaque étape du procédé industriel.

Par ailleurs, nous avons étudié l'application de plusieurs procédés de traitement innovants, tels que la Dialyse de Donnan, l'oxydation de Fenton, l'adsorption sur résine, ainsi que la photocatalyse utilisant des nanoparticules synthétisées à partir des eaux résiduaires d'épilage. Ces approches ont été choisies pour leur potentiel élevé en matière d'efficacité épuratoire, de sélectivité et de faisabilité industrielle.

L'originalité de ce travail réside non seulement dans l'approche expérimentale basée sur des effluents réels issus de l'unité industrielle de tannerie ACED Batna, mais également dans l'intégration de techniques analytiques et de procédés de traitement avancés visant à proposer des solutions concrètes, applicables et adaptées aux besoins spécifiques du secteur cuirier au niveau régional.

Le présent travail est structuré en deux grandes parties : une partie bibliographique et une partie expérimentale.

La partie bibliographique comporte deux chapitres. Le premier chapitre présente une revue générale de l'industrie du cuir, en mettant en évidence son importance socio-économique, les différentes étapes du procédé de tannage, ainsi que les quantités d'eau et de produits chimiques consommées à chaque phase. Ce chapitre traite également du devenir des substances toxiques contenues dans les effluents de tannerie une fois rejetées dans l'environnement, et expose leurs impacts négatifs sur la qualité des milieux naturels et la santé humaine. Le deuxième chapitre, quant à lui, propose un panorama détaillé des techniques de traitement conventionnelles et des méthodes innovantes envisagées pour la dépollution des eaux résiduaires de tannerie.

La partie expérimentale comprend quatre chapitres. Elle débute par un chapitre consacré à l'évaluation et à la caractérisation des principaux bains de la tannerie ACED Batna, notamment le bain d'épilage, le bain de déchargement et le bain de tannage, dans le but d'identifier leurs charges polluantes et leurs spécificités physico-chimiques. Le chapitre quatre présente la synthèse de nanoparticules de ZnS à partir des eaux résiduaires du bain d'épilage, ainsi que leur application pour la photodégradation du colorant Rouge 88, couramment utilisé dans la teinture du cuir. Le chapitre cinq est consacré à l'étude de l'application d'une technique hybride associant la Dialyse de Donnan et l'oxydation de Fenton pour le traitement du bain de déchargement, visant l'élimination simultanée de l'ammonium et de la DCO. Enfin, le dernier chapitre porte sur l'application de résines échangeuses d'ions de type Purolite, utilisées comme adsorbants pour l'élimination d'un colorant MB-AFP135 représentatif des effluents de teinture.

CHAPITRE I

Généralités sur l'industrie du cuir

Introduction

L'industrie du cuir, bien que traditionnelle, demeure un pilier essentiel et stratégique de l'économie mondiale, assurant la valorisation des peaux animales issues de l'industrie agroalimentaire. Ce processus de transformation, bien qu'il soit technologiquement bien maîtrisé, reste l'un des plus polluants de l'industrie manufacturière en raison de sa forte consommation d'eau et de l'usage intensif de produits chimiques tels que les sulfures, les sels d'ammonium, les agents de tannage au chrome et divers colorants. Les effluents liquides générés présentent une charge polluante élevée, susceptible d'altérer la qualité des eaux de surface et des sols environnants.

Ce chapitre offre une présentation générale de l'industrie du cuir, en abordant ses principales étapes de production, la nature des produits utilisés et les différents types de polluants émis. Cette approche permettra d'établir les bases nécessaires à la compréhension des stratégies de traitement et de valorisation des eaux résiduaires.

I.1. L'industrie du cuir, Importance

La tannerie est l'ensemble des opérations visant à transformer les cuirs et peaux bruts matière extrêmement putrescible, en une matière stable[8]. Le cuir, qui sert ensuite à la fabrication de toutes sortes de produits.

Les tanneries peuvent être classées selon leur capacité de production quotidienne :

- Petites tanneries : traitent jusqu'à 500 peaux par jour.
- Tanneries moyennes : entre 500 et 2 000 peaux par jour.
- Grandes tanneries : plus de 2 000 peaux par jour.

L'industrie du cuir occupe une place essentielle dans l'économie de nombreux pays, en particulier ceux axés sur l'élevage et la transformation des peaux [9]. Ce secteur emploie des millions de personnes à travers le monde, couvrant toute la chaîne de production, de l'élevage des animaux à la fabrication des articles finis.

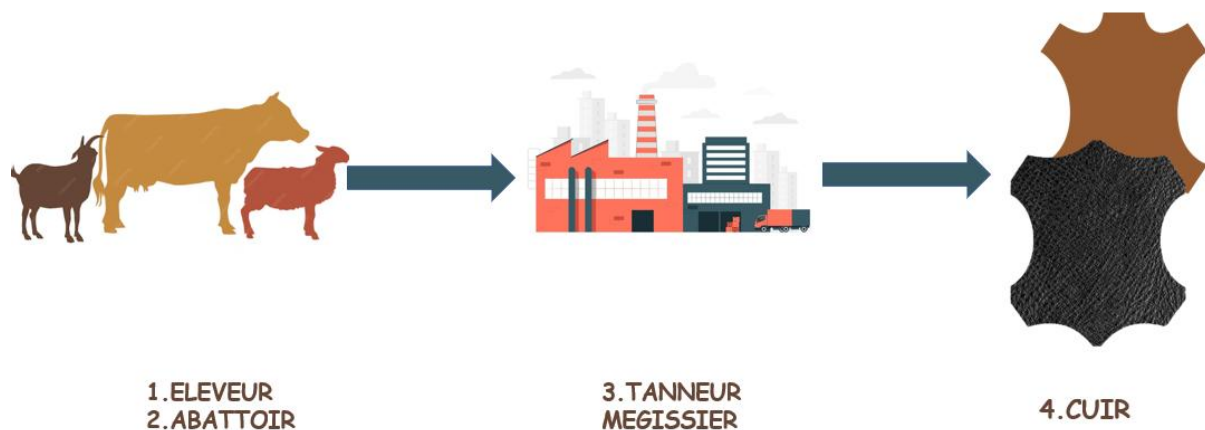


Figure I.1. Schéma explicatif de l'industrie du cuir

Principales utilisations du cuir :

Le cuir est un matériau utilisé dans plusieurs domaines :

- Mode et maroquinerie : Sacs, portefeuilles, ceintures, vestes...
- Chaussures : Un des secteurs les plus importants de l'industrie du cuir.
- Ameublement et décoration : Canapés, sièges de voiture,
- Industrie et artisanat : Gants de protection, équipements sportifs, ...

I.2. Industrie du cuir, Processus de transformation du cuir

La transformation du cuir est un procédé technique impliquant plusieurs étapes successives qui transforment les peaux animales en un matériau robuste et pérenne [10]. Ce processus englobe différentes phases, depuis la préparation initiale des peaux jusqu'aux traitements de finition (**Figure.I.2**).

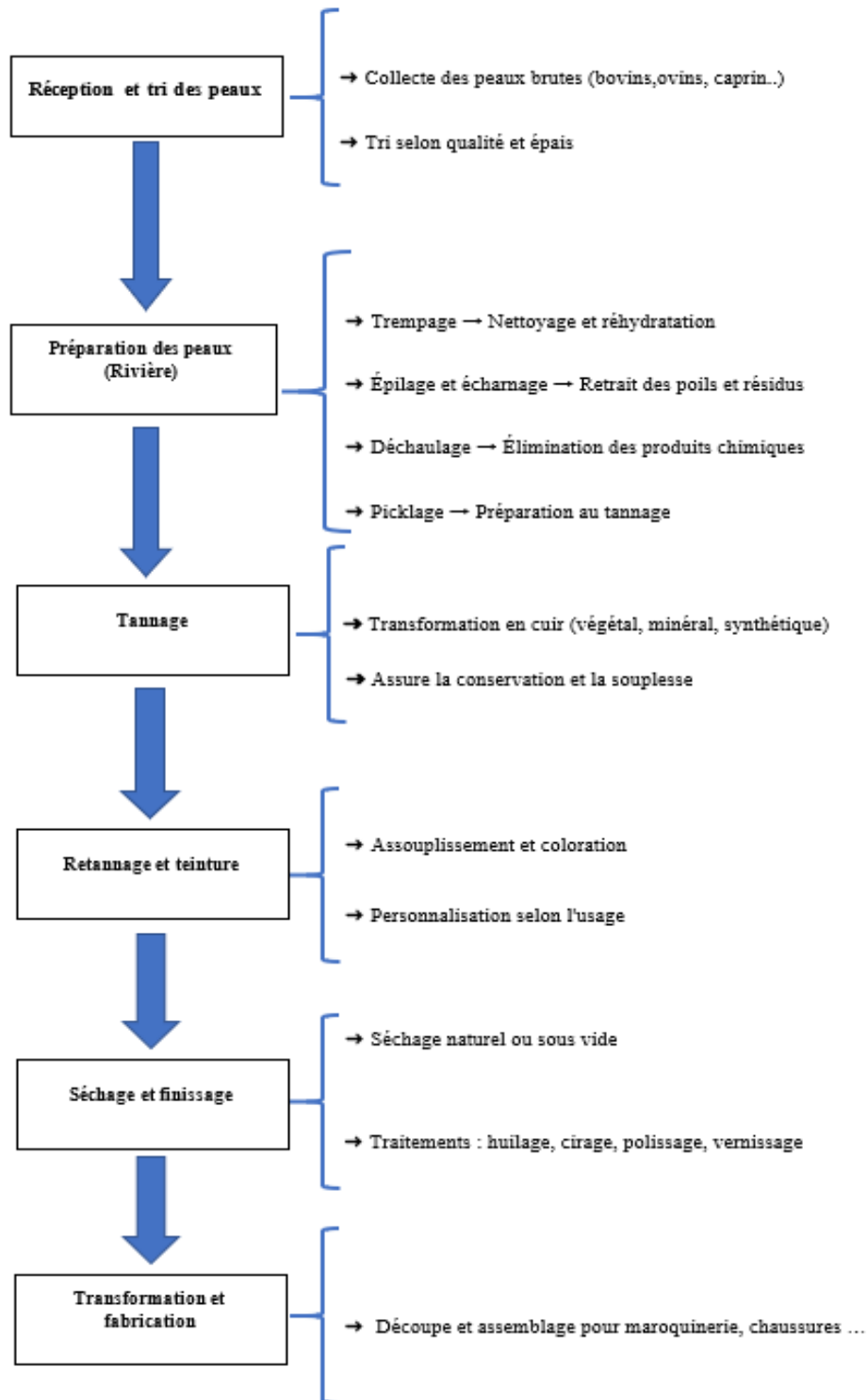


Figure I.2. Schéma représentatif des étapes de fabrication du cuir

I.3. L'industrie du cuir à l'échelle mondiale : enjeux et indicateurs statistiques

L'industrie de transformation du cuir est principalement localisée en Europe et en Asie, avec une croissance significative en Amérique latine et en Afrique [11].

À l'échelle mondiale, l'Asie, l'Amérique latine et l'Europe sont les principaux producteurs de cuir au monde (Figure.I.3). Il est estimé que le budget de cette industrie en Europe est d'environ 8 milliards d'euros par an, en raison des plus de 3000 entreprises qui emploient 50 000 personnes, ce qui démontre leur compétitivité sur le marché mondial [12]. Ces dernières années, l'Amérique Latine et l'Afrique ont augmenté leur taux de croissance annuel en raison de la consommation de cuir dans ces régions. L'Italie est le principal producteur de cuir sur le continent européen, détenant 60 % des entreprises et exportant plus de 70 % de la production totale en Europe. Elle possède 15 % de la production mondiale de cuir et, au sein de l'Union Européenne, elle est le principal producteur avec 65 % de la production totale. En Amérique Latine, le Brésil et l'Argentine se distinguent dans ce secteur ; ces pays comptent un nombre important d'entreprises émergentes, très compétitives sur le marché, exportant leurs produits vers des pays tels que la Chine, Hong Kong, le Vietnam et les États-Unis.

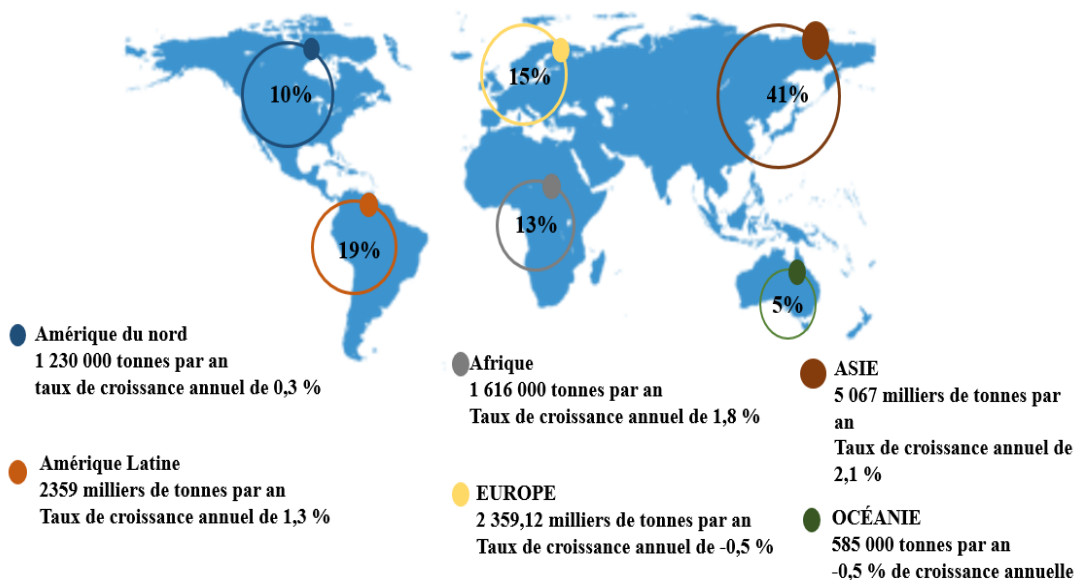


Figure I.3. Contexte mondial de l'industrie du cuir [13]

À l'échelle mondiale, la Colombie représente 5 % de la production de l'industrie du tannage, et dans le contexte latino-américain, elle se classe 6e en tant que producteur dans cette industrie [6].

I.4. L'industrie du cuir en Algérie

Le secteur du cuir en Algérie repose largement sur l'élevage des animaux, principalement les moutons, les chèvres, les vaches. Entre 2000 et 2009, le cheptel total de toutes ces espèces était d'environ 24,5 millions de têtes. Ce nombre est passé à 33,6 millions de têtes sur la période 2010-2017, soit une augmentation de 37 %. Les moutons représentent à eux seuls 78 % du cheptel total, avec 26,4 millions de têtes [14].

L'Entreprise Algérienne des Cuirs et Dérivés (ACED Spa) est affiliée au Holding Industriel Textiles et Cuirs (GETEX Spa). Elle regroupe six unités de production spécialisées dans deux domaines principaux :

- 1- Traitement des peaux brutes animales : ACED Spa opère dans le secteur des tanneries et mégisseries, transformant les peaux brutes en cuir fini.
- 2- Fabrication de cuir synthétique : L'entreprise est également active dans la production des cuirs artificiels et synthétiques.

Bien que limitées par rapport aux capacités du pays, les exportations de la filière ont connu une hausse significative de 46 % entre 2021 et 2022. D'après les données officielles, la vente des peaux et cuirs semi-finis à l'étranger a généré près de 8 millions de dollars l'année dernière.

Les unités principales de tannerie en Algérie sont :

- Unité de Djelfa ACED EX THP-Spa : depuis 1973. Une vaste sélection des cuirs bovins issus du traitement de peaux brutes d'origine locale.
- Unité de Rouïba ACED EX TAMEG-Spa : depuis 1966. Développé une large gamme des cuirs de mouton et de chèvre, issus de la transformation des peaux brutes provenant d'élevages de races réputées. Ces cuirs offrent une texture unique, très appréciée par les utilisateurs pour leur qualité et leur finition exceptionnelle.
- Unité de Jijel ACED EX TAJ-Spa : depuis 1967 Une large gamme des cuirs bovins issus du traitement de peaux brutes d'origine locale.
- Unité de Batna ACED EXMEGA : depuis 1973 Tannerie et mégisserie industrielle d'ovins et caprins.

Tableau I.1.Capacité de production de cuir en Algérie

Produits fabriqués	Capacités annuelles	Unité de mesure
Cuir bovin	10.580	Tonnes / an
Cuir bovin végétal	220	Tonnes / an
Cuir ovin	1.196.000	Peaux / an
Cuir caprin	621.000	Peaux / an
Cuir synthétique	1.050.000	m ² / an

I.5. Site d'étude : Unité de tannerie-mégisserie de Batna

L'EPE/SPA – ACED ALGÉRIENNE DU CUIR ET DÉRIVÉS – Unité de Batna, anciennement connue sous le nom de Mégisserie Aurassienne, est une filiale du groupe industriel GETEX. Située dans la zone industrielle, elle occupe une superficie bâtie de 51 385 m². Cette unité faisait initialement partie de l'Entreprise Nationale des Peaux et Cuirs (ENIPEC), elle-même issue de la restructuration de la SONIPEC en 1982.

L'entreprise a été réalisée dans le cadre du plan quadriennal 1970-1973 en vue de transformer les peaux caprines pour les besoins de l'industrie de la chaussure, du vêtement et de la maroquinerie ; elle a démarré en 1973 avec une capacité nominale de 5000 peaux par jour pour atteindre 7000 peaux en 1983.

L'ACED, traite à la fois les peaux ovines et caprines, avec une capacité journalière de 2500 peaux ovines et 500 peaux caprines, pour un effectif total de 82 employés.

L'unité a pour activité principale la production de cuirs semi-finis et finis, destinés au marché national, notamment aux entreprises de confection de vêtements, de fabrication de chaussures et de maroquinerie. Elle assure également l'exportation des produits semi-finis, tels que le wet-blue issu des peaux ovines et caprines, ainsi que le traitement de la laine récupérée lors du processus de fabrication.

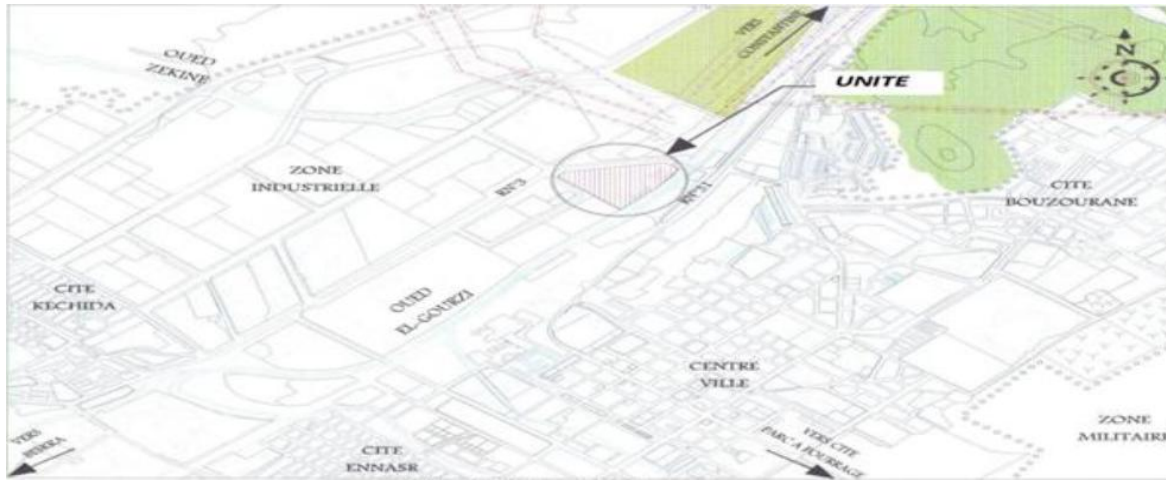


Figure I.4. Situation géographique de l'unité de la tannerie ACED/Batna

I.6. Aperçu général du processus de fabrication du cuir

I.6.1. Conservation de la peau animale

Depuis les civilisations les plus anciennes, la peau animale s'impose comme une ressource première incontournable dans le processus de fabrication des diverses catégories de cuir. En raison de sa nature organique et de sa forte susceptibilité à la décomposition, cette matière doit faire l'objet d'une préservation rapide dès son prélèvement, particulièrement dans des conditions climatiques chaudes. Les méthodes de conservation traditionnelles reposent principalement sur le salage, le séchage ou une combinaison de ces deux procédés, qui visent à inhiber la prolifération microbienne et à ralentir les réactions enzymatiques responsables de la dégradation[15]. Par ailleurs, des techniques modernes telles que la réfrigération ou l'exposition contrôlée aux rayonnements ultraviolets peuvent également être mises en œuvre pour maintenir l'intégrité des peaux avant leur transformation en cuir.

I.6.2. Étapes fondamentales du processus de fabrication du cuir

L'industrie du cuir englobe l'ensemble des procédés destinés à transformer les peaux animales brutes en un matériau souple, résistant et durable. Ce processus complexe combine des traitements physiques, chimiques et mécaniques, réalisés selon une succession d'étapes bien définies.

Ces étapes visent à nettoyer, stabiliser, tanner, teindre et finir la peau afin d'obtenir un cuir aux propriétés esthétiques et fonctionnelles adaptées à son usage final (maroquinerie, chaussure, sellerie, etc.).

Le processus de fabrication sont regroupées en 5 phases :

- Phase A : Section de rivière.
- Phase B : Section de tannage.
- Phase C : Section de corroyage.
- Phase D : Section de retannage
- Phase E : Section de finissage

Phase A : Section rivière

1. Le reverdissage (trempe) : Cette opération consiste à laver et réhydrater la peau, afin de lui restituer l'eau perdue lors de la conservation, tout en éliminant les impuretés, le sel et les saletés. L'objectif est d'obtenir une peau bien réhydratée avec une laine propre.

Le processus se déroule principalement dans une coudreuse, mise en rotation jusqu'à ce que la peau soit parfaitement nettoyée. Pour accélérer cette étape, des produits spécifiques peuvent être ajoutés, tels que des enzymes, des alcalis, des acides faibles, ainsi que, si nécessaire, de l'eau légèrement chauffée à 20-25°C.

2. L'enchaucenage-délainage : Cette opération consiste à enduire la face chair de la peau avec un mélange de chaux hydratée et de sulfure de sodium, appelé enchaux, afin de faciliter le détachement de la laine. Après un temps de pose maximal de quatre heures, la laine est retirée à l'aide d'une délaineuse. Une fois récupérée, la laine est placée dans des bacs pour être séchée, puis emballée sous forme de balles à l'aide d'une presse.

3. L'épilage - pelannage : Cette opération vise à éliminer l'épiderme, notamment le poil chez le caprin et les résidus de laine chez l'ovin, en immergeant la peau dans un bain de chaux et de sulfure de sodium. Ce traitement permet de détacher efficacement les éléments indésirables tout en préparant la peau aux étapes suivantes du processus de tannage.

Les réactions qui se produisent sont les suivantes :

4. L'écharnage : Opération mécanique, réalisée à l'aide d'une écharneuse, consiste à éliminer le tissu sous-cutané, notamment les graisses, sur la face chair de la peau. Cette étape est essentielle pour purifier la peau et améliorer son absorption des agents de tannage lors des traitements ultérieurs.

5. Le rognage : Les pattes et toutes les parties saillantes de la peau sont éliminées à l'aide de couteaux, afin de prévenir les déchirures et d'éviter le nouage des peaux lors des étapes

suivantes du traitement. Cette opération permet d'assurer une manipulation plus efficace et homogène du cuir tout au long du processus de transformation.

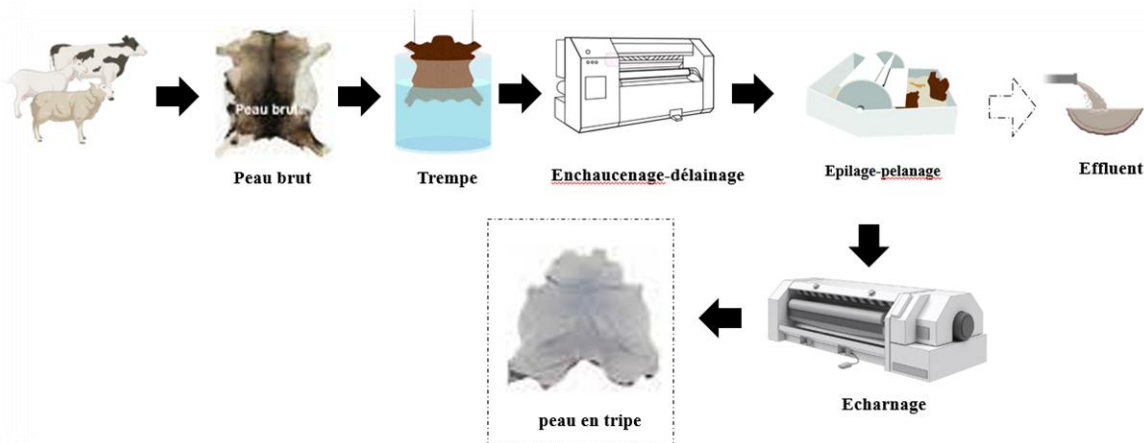
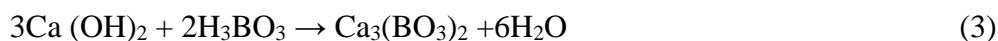
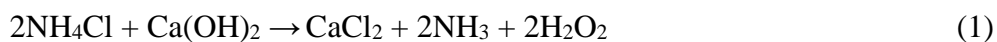


Figure I.5. Schéma explicatif de l'ensemble des étapes de la phase de rivière

Phase B : Section de tannage

La peau qui a subi toutes les opérations précédentes s'appelle peau en tripe, cette dernière est toujours putrescible.

1. Déchaulage : Au cours des opérations précédentes, l'épiderme et l'hypoderme sont éliminés, la peau en tripe (le derme) restante est alcaline et gonflée, Généralement le produit principalement utilisé est le sulfate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, permettant d'éliminer le calcium qui relie les acides aminés du collagène et de minimiser le gonflement du derme, cette opération est réalisée dans un foulon . Les réactions qui se produisent sont les suivantes :



2. Confitage : Opération qui a pour but d'éliminer les fibres jaunes présentes dans la structure de la peau, par une préparation enzymatique. Le rôle de cette enzyme est de dégrader partiellement ou totalement les fibres élastiques qui donnent la nervosité à la peau, et contribuent ainsi à augmenter la souplesse du cuir. Cette opération améliore l'achèvement des propriétés du produit final, ce qui lui donne une texture douce. À cette étape, la température joue un rôle essentiel, car l'élévation de celle-ci accélère les réactions enzymatiques. En pratique, la température de confitage se situe généralement entre 30 et 37 °C.

3. Dégraissage : Est une opération qui consiste à ôter les graisses intradermiques par des tensioactifs appropriés. Cette étape fait appel à des agents tensioactifs ou émulsifiants. La température de dégraissage varie selon le type de peau ou de cuir :

- Peaux en tripe : 35 à 38 °C
- Cuirs humides issus d'un tannage végétal ou synthétique : 40 à 45 °C
- Cuirs humides provenant d'un tannage au chrome : 60 à 70 °C

Les agents de dégraissage les plus couramment utilisés sont : l'éther diéthylique, les fractions légères de pétrole (essence, éther de pétrole), le dichloroéthylène, le benzène et le chloroforme.

4. Picklage : Constitue la dernière étape de préparation avant le tannage. Il consiste à traiter la peau dans un milieu fortement acide obtenu par un mélange d'eau, de sels et d'acides (sulfurique, chlorhydrique, acétique, formique, ou une combinaison de ceux-ci) afin d'éviter le gonflement acide, un phénomène irréversible. Un sel comme le NaCl peut être ajouté pour éviter le gonflement.

Cette acidification est essentielle pour permettre la pénétration des sels de chrome lors du tannage.

Le picklage peut être réalisé :

- Soit pour préparer la peau au tannage au chrome,
- Soit comme méthode de conservation des peaux en tripe.

5. Tannage : opération qui consiste à transformer la peau en cuir imputrescible et résistante à l'eau chaude, il existe plusieurs types de tannage, à savoir :

- Le tannage minéral
- Le tannage végétal
- Le tannage à l'huile
- Le tannage combiné
- Le tannage aux aldehydes

Les composés à base de chrome trivalent (Cr^{3+}) les plus couramment utilisés dans le tannage sont le sel basique de chrome, l'alun chromique, ainsi que le sulfate double de chrome et de potassium.

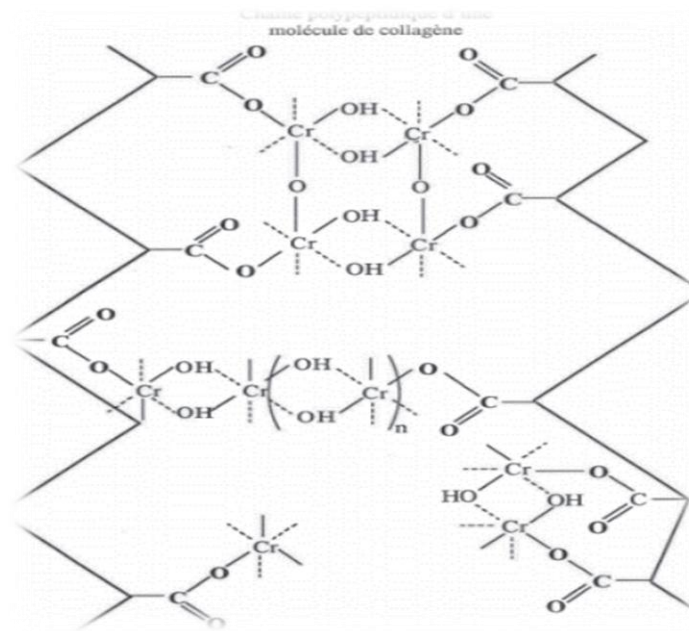


Figure I.6. Illustration d'un complexe de coordination entre le chrome trivalent (Cr^{3+}) et les chaînes peptidiques du collagène

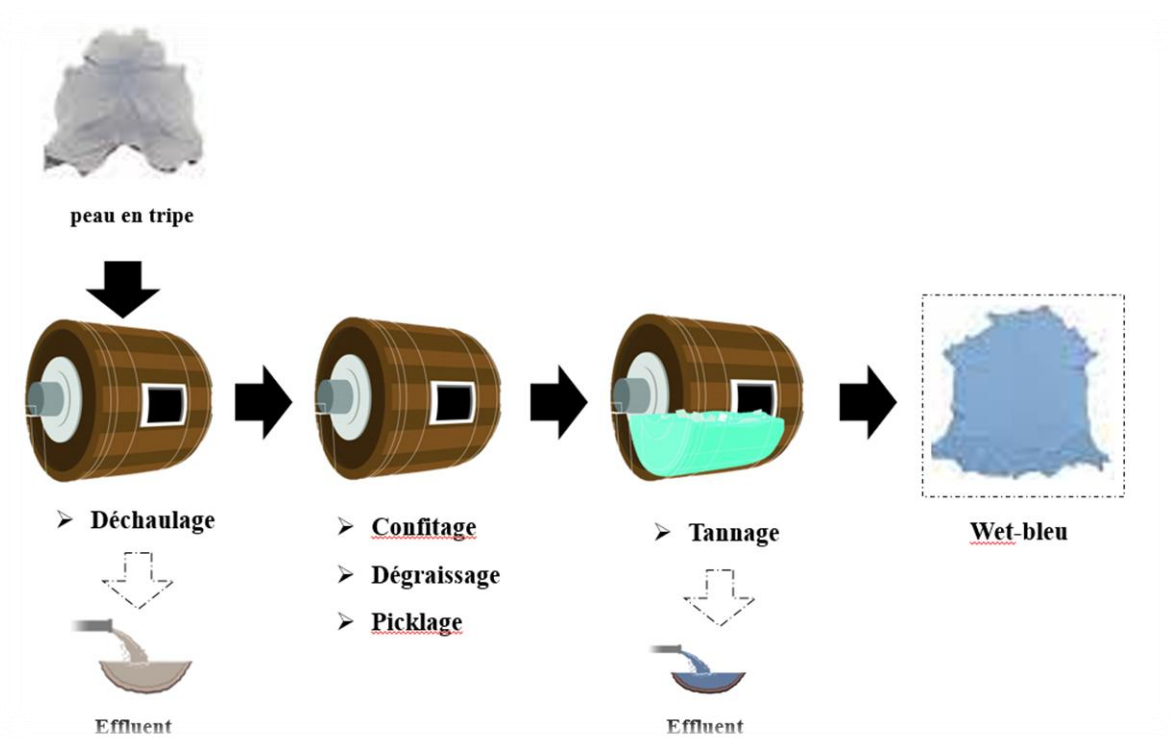


Figure I.7. Schéma explicatif des étapes de la phase de Tannage

Phase C : Section retannage (RNTN)

1. Neutralisation : Cette opération a pour objectif d'éliminer les acides libres résiduels présents dans le cuir lors du tannage, afin de stabiliser le pH et de préparer la matière à recevoir les traitements ultérieurs (retannage, teinture et nourrissage).

2. Retannage : Le but de cette opération est d'obtenir un type de cuir présentant les caractéristiques requises pour le cuir en croûte. Le retannage est ainsi effectué afin d'améliorer le toucher, l'épaisseur et la souplesse du cuir, tout en renforçant sa résistance aux alcalis et à la transpiration.

Cette étape contribue également à la fabrication des cuirs chagrins.

3. Teinture : Après le retannage, les peaux sont lavées à l'eau chaude (environ 60 °C), puis traitées avec des huiles d'origine synthétique ou végétale. Cette étape comprend également l'ajout des agents tinctoriaux sélectionnés (colorants acides, anioniques, cationiques, réactifs, au soufre, etc.) afin de conférer au cuir sa teinte finale.

4. Nourriture : Elle consiste à introduire dans le cuir des agents gras ou lubrifiants, naturels ou synthétiques, dans le but d'assouplir la fibre et d'améliorer ses propriétés physiques. Cette étape confère au cuir une souplesse durable, une meilleure résistance mécanique (notamment à la traction et à la flexion), ainsi qu'une perméabilité maîtrisée. D'autre part, elle contribue à la préservation du cuir contre le dessèchement et facilite les traitements de finition ultérieurs.

5. Essorage : Son objectif est de réduire la teneur en eau du cuir à un niveau optimal avant le séchage. Cette opération peut être réalisée à l'aide de machines à rouleaux ou sous vide, permettant d'extraire uniformément l'excédent d'eau sans altérer la structure des fibres.



Figure I.8. Photographie de l'essoreuse de l'unité de la tannerie ACED/Batna

Un essorage bien conduit garantit une meilleure efficacité du séchage, prévient les déformations du cuir et favorise l'obtention d'un produit final homogène en texture et en apparence.

Phase D : Section de corroyage

La section de corroyage est une série d'opérations mécaniques qui sert à la préparation du cuir pour le finissage.

1. Séchage : Lors de l'opération de séchage du cuir, différentes techniques peuvent être employées, séchage à l'air (avec ou sans apport d'énergie), séchage à l'eau chaude ou encore séchage par aspiration à haute pression. L'objectif principal de cette étape est de réduire le taux d'humidité du cuir, tout en l'aplanissant et en optimisant sa surface.



Figure I.9. Photographie de l'étape de séchage de l'unité de la tannerie ACED/Batna

2. Foulonnage à sec : opéré pour certains articles nécessitant une certaine souplesse.

3. Cadrage : les cuirs sont tendus sur des tôles perforées aux moyens des pinces traversant un tunnel chaud et ventilé.

Phase E : Section de finissage

1. Finissage : L'étape de finissage consiste à appliquer une couche de vernis sur la surface du cuir, cette opération poursuit trois objectifs principaux :

- Améliorer la protection du cuir contre l'eau, les taches et les graisses ;
- Atténuer les irrégularités et les défauts de la fleur
- Contrôler les propriétés de surface lors de la teinture, tels que le toucher et la brillance.

2. Pigmentation : Sert à appliquer une préparation constituée de pigment, plastifiant, résine, laque et cire.

3. Satinage : opération mécanique qui sert à conférer au cuir un aspect brillant et aplatir la surface.

4. Fixation : sert à fixer les produits employés précédemment

5. Classement final : le cuir est classé en choix différents

6. Piétage : sert à déterminer la surface de chaque pièce par une piteuse électronique.

I.7. Consommation des ressources**I.7.1. Utilisation de l'eau, produits chimiques et l'énergie dans l'industrie du cuir :**

La fabrication du cuir est un procédé chimique appliqué à une matrice biologique naturelle qui utilise une grande quantité d'eau et ainsi qu'une grande quantité de produits chimiques inorganiques et organiques, environ 130 types de produits chimiques différents sont utilisés pour la transformation complète du cuir [16].

I.7.2. Utilisation de l'eau et de produits chimique

L'industrie du cuir se caractérise par une forte consommation d'eau et de produits chimiques à toutes les étapes du processus de transformation des peaux brutes en cuir fini. La quantité d'eau utilisée varie entre 25 et 60 m³ par tonne de cuir brut, pour un rendement moyen d'environ 500 kg de cuir fini par tonne. Selon le rapport social et environnemental de l'industrie européenne du cuir publié par COTANCE, la consommation d'eau a diminué de 10 % depuis 2012, atteignant environ 120 litres par m² de peau traitée, tandis que la consommation énergétique a baissé d'environ 12 %. L'eau intervient dans presque toutes les phases de production : le trempage, destiné à réhydrater les peaux et à éliminer les impuretés, représente à lui seul 30 à 50 % de la consommation totale ; l'épilage-pelange permet d'enlever les poils et l'épiderme ; le tannage assure la diffusion homogène des agents chimiques, garantissant la stabilité et la durabilité du cuir ; enfin, le rinçage et le finissage servent à nettoyer, fixer les colorants et donner au cuir son aspect final. En moyenne, une unité de production consomme environ 450 m³ d'eau par jour, selon la qualité des peaux et la capacité des équipements utilisés (Tableau I.2). Parallèlement, la fabrication du cuir requiert environ 130 types de produits chimiques différents, dont des désacidifiants, agents de retannage, huiles, tensioactifs, colorants, auxiliaires chimiques et acides, chacun remplissant un rôle précis dans la transformation de la peau [17, 18] . Les opérations de tannage et de retannage nécessitent à elles seules près de 360 kg de produits chimiques par tonne de cuir en croûte, avec une consommation d'eau moyenne de 8,6 m³ par tonne [19].

Ainsi, l'eau et les produits chimiques constituent les éléments centraux du procédé de fabrication du cuir, mais également les principales sources d'effluents industriels, d'où la nécessité d'une gestion rationnelle et durable de ces ressources afin de limiter l'impact environnemental de ce secteur.

Tableau.I.2.Consommation de l'eau pour chaque étape de production [20]

L'étape	Consommation de l'eau par jours
Travail de rivière	200 m ³ /jour
Travail de tannage	170 m ³ /jour
Reverdissage, pelannage, rinçage	30–40 %
Déchaulage, confitage, rinçage	15–20 %
Picklage et tannage	10–15 %
Neutralisation, teinture, nourriture	15–20 %
Essorage et nettoyage	2–7 %

Cela prend en compte la consommation élevée d'eau nécessaire pour le nettoyage des machines et des surfaces de travail.

Tableau.I.3.Les débits journaliers des eaux usées de la tannerie de Batna à différentes opérations en fonction de nombre de peaux et le poids

Opérations	Total de l'eau usées rejet (m ³)	Nombre / poids des peaux
		En moyenne
Prétrempe	15	
Trempe	15	
Epilage/ pelanage	10	1200 peaux Ovin
Rinçage	4	500 peaux caprin
écharnage	3	
Total	47	
Déchaulage/Confitage	14	
Rinçage	5	
Dégraissage	6	1.8 Kg peau ovin
Rinçage	8	1.2 Kg peau caprin
Picklage/ Tannage	6	
Rinçage	4	
Retannage	6	
Neutralisation	4	0.8 Kg peau ovin
Teinture /Nourriture	24	0.5 Kg peau caprin

Total	77
-------	----

I.7.3. Consommation de l'énergie

L'énergie est indispensable à plusieurs étapes du processus de transformation des peaux, En moyenne, la consommation énergétique totale d'une tannerie se situe entre 800 et 1 200 kWh par tonne de cuir produit, selon la technologie, la nature des peaux traitées et le degré d'automatisation. L'optimisation des procédés et le recours aux énergies renouvelables (biomasse, récupération de chaleur, panneaux solaires) représentent aujourd'hui des leviers majeurs pour réduire l'empreinte énergétique du secteur.

Chauffage des bains de tannage : nécessaire pour favoriser la pénétration uniforme des agents tannants et améliorer leur fixation sur les fibres de collagène. Cette étape requiert une quantité importante d'énergie thermique, principalement pour maintenir les bains à des températures comprises entre 40 et 60 °C. En moyenne, le chauffage peut représenter 20 à 30 % de la consommation énergétique totale de la tannerie, soit environ 250 à 400 kWh par tonne de cuir traité. Cette énergie favorise la pénétration uniforme des agents tannants et améliore leur fixation sur les fibres de collagène.

Agitation mécanique des foulons : Les foulons (ou tonneaux de tannage) sont entraînés par des moteurs électriques assurant le brassage des peaux et l'homogénéité des réactions chimiques. Cette opération consomme en moyenne 50 à 150 kWh par tonne de cuir, représentant 10 à 15 % de la dépense énergétique globale. L'efficacité énergétique dépend fortement de la durée des cycles et du type d'équipement utilisé.

Séchage et finissage des cuirs : Le séchage constitue l'une des étapes les plus énergivores du processus. Il mobilise généralement 300 à 600 kWh par tonne de cuir, soit près de 40 % de la consommation totale. L'énergie est utilisée pour éliminer l'humidité résiduelle (jusqu'à 55–70 % d'eau après essorage) et pour les traitements de finition nécessitant air chaud, infrarouge ou vapeur. Ces opérations garantissent la stabilité dimensionnelle, l'aspect et la durabilité du cuir fini.

I.8. Impact environnemental de l'industrie du cuir

L'industrie du cuir génère, à chaque étape de son processus de production, des impacts écologiques significatifs liés à l'utilisation massive d'eau, de produits chimiques et d'énergie. Ces impacts se traduisent principalement par des rejets liquides, gazeux et solides qui, en l'absence de traitement adéquat, dégradent les milieux naturels.

Les problèmes environnementaux engendrés par les activités de la tannerie peuvent être regroupés en trois grandes catégories, la pollution des eaux de surface, La pollution de l'air, et la pollution du sol.

I.8.1. Pollution de l'eau de surface

L'industrie du cuir est l'une des sources majeures de pollution des eaux de surface, principalement en raison des effluents de tannerie riches en produits chimiques toxiques. Les principales étapes du traitement du cuir qui contribuent à la pollution de l'eau incluent :

- **Le trempage et le pelanage** : Libération de matières organiques, de poils et de résidus de peau dans l'eau
- **Le déchaulage et le picklage** : Rejets d'ammoniac, de sulfures et de chlorures, impactant l'équilibre chimique des eaux réceptrices
- **Le tannage (notamment au chrome)** : Rejets de chrome trivalent (Cr^{3+}), une substance hautement toxique et cancérigène
- **La teinture et la finition** : Présence de colorants synthétiques et de solvants organiques difficiles à dégrader.

Les eaux résiduaires issues des tanneries constituent l'une des principales sources de pollution des eaux de surface. Riches en matières organiques, en graisses, en sulfures, en ammonium et en sels de chrome, elles altèrent considérablement la qualité physico-chimique des milieux aquatiques lorsqu'elles sont rejetées sans traitement adéquat. Ces effluents entraînent une diminution de la teneur en oxygène dissous, perturbant ainsi la vie aquatique et favorisant l'eutrophisation des cours d'eau. La présence de métaux lourds, notamment le chrome, représente un risque toxique majeur pour les organismes aquatiques et peut s'accumuler dans la chaîne alimentaire. En outre, la forte charge en matières en suspension et en colorants modifie la transparence et la couleur de l'eau, affectant l'équilibre écologique des écosystèmes aquatiques.

I.8.2. Pollution de l'air

L'industrie du cuir est également aussi à l'origine de la diffusion de divers polluants atmosphériques au cours de ses nombreuses étapes de production[21]. Ces émissions contribuent à la détérioration de la qualité de l'air et représentent un risque pour la santé des travailleurs ainsi que des communautés voisines à travers l'émission de composés organiques

volatils (COV), de gaz toxiques et d'odeurs fortes provenant des différentes étapes du processus, notamment le tannage, le séchage et la finition. Les solvants utilisés pour la teinture et le vernissage libèrent des vapeurs nocives qui participent à la formation d'ozone troposphérique et peuvent affecter la santé des travailleurs et des populations voisines. De plus, l'hydrogène sulfuré (H₂S) issu de la dégradation des sulfures dégage une odeur désagréable et peut devenir dangereux à forte concentration. Ces émissions non maîtrisées dégradent la qualité de l'air et contribuent à la pollution locale de l'environnement.

I.8.3. Pollution du sol

Les déchets solides générés par la tannerie, tels que les boues issues du traitement des effluents, les poils, les chutes de cuir, les résidus de chair et les boues chromées représentent une source de contamination importante pour les sols. Lorsqu'ils sont stockés ou éliminés sans précaution, ces déchets libèrent progressivement des substances toxiques, notamment des métaux lourds comme le chrome, susceptibles de s'infiltrer dans le sol et les nappes phréatiques. Cette contamination altère la fertilité des sols, nuit à la biodiversité et rend difficile la réutilisation agricole ou industrielle des terrains environnants. Une gestion inadéquate de ces déchets peut donc entraîner une dégradation durable de l'environnement terrestre.

Ce tableau ci-dessous résume le produit utilisé et l'impact environnemental dans chaque étape de production :

Tableau I.4. Les produits utilisés et l'impact environnementale dans chaque étape

Etape de production	Produits utilisé	Pollution de l'eau	Pollution de l'air	Gestion des déchets solide
Trempe	Savon, antiseptique, bicarbonate de sodium, enzymes, acides faibles, alcalis	Les effluents sont riches en matières organiques (sang, restes de chair, graisses). Présence de sels de conservation dissous (chlorures principalement). Eau fortement chargée en DBO et DCO.	Odeurs délétères, ammoniacque, H ₂ S (en fonction des agents utilisés)	Déchets organiques et inorganiques issus des impuretés des cuirs ou des peaux, et dus à l'action mécanique de l'opération Petits résidus solides (poils, chairs, tissus gras) en suspension

Épilage- pélanage	Chaux Sulfure de sodium	Sulfure de sodium (Na ₂ S), très utilisé pour solubiliser les poils. Chaux (Ca(OH) ₂) ajoutée pour faciliter l'épilation. Résidus de poils, protéines et matières organiques des peaux.	Émissions importantes de sulfure d'hydrogène (H ₂ S)	Fibres
l'écharnage		l'écharnoir utilise de l'eau pour son fonctionnement, il peut produire des eaux résiduaires à faible teneur chimique	Odeurs délétères.	Matière organique à haute teneur en chaux.
Dechaulage et confitage	sulfate d'ammonium (NH ₄) ₂ SO ₄ ,.	DBO, DCO, soufre, azote ammoniacal.	NH ₃ , formation de H ₂ S possible (si mauvais contrôle de l'opération)	Fibres
Dégraissage	des agents tensioactifs ou émulsifiants.	DBO, DCO, solide dissous, graisse	odeurs	/
picklage	utilise en mélangeant de l'eau, des sels et des acides	Riches en chlorures et sulfates (sel et acide)	/	Fibres
Tannage	Chrome (sel de chrome, Alun, sulfate de chrome et potassium)	Présence de chrome (Cr ³⁺), qui peut devenir Cr ⁶⁺ (hautement toxique) par oxydation. Matières organiques issues des peaux (protéines, graisses).	Vapeurs acides et poussières de chrome lors des manipulations	Chutes de cuir et résidus de peaux
Essorage		Cette étape ne génère pas directement d'effluents liquides supplémentaires, car l'eau expulsée est	/	Fibres

				réutilisée ou rejetée dans le flux d'effluents des étapes précédentes
Réfiledage		/	/	Chute de cuir contient de chrome
Drayage		/	/	Éventuelles petites pertes de poils ou de résidus lors de l'essorage mécanique
Retannage	Résines synthétiques, tanins végétaux supplémentaires, sels de chrome	Agents de retannage résiduels (tanins, résines, chrome). Colorants ou pigments. Substances organiques dissoutes (DBO élevée).	/	Fibres
Finissage	Pigments, vernis, solvants organiques (acétate d'éthyle, toluène), cires, plastifiants	des résidus de produits de finition (pigments, solvants hydrosolubles)	Émissions de Composés Organiques Volatils (COV) : solvants organiques, vernis, plastifiants.	Résidus de produits de finition (pigments, cires), chutes de cuir

Tableau.I.5.Résumé sur la conséquence de chaque effluent de l'industrie du cuir

Type d'impact	Effluents et sources	Conséquences
Eau	- Sulfures, sulfates - Chrome (Cr ³⁺) - Matières organiques (DBO, DCO) - pH extrêmes	- Toxicité pour la faune aquatique - Désoxygénation (asphyxie) - Bioaccumulation de métaux lourds - Déséquilibres biologiques (eutrophisation locale)
Air	- H ₂ S (gaz toxique) - COV (finissage)	- Pollution de l'air - Problèmes respiratoires et odeurs désagréables

Sol	- Boues contaminées par le chrome et les sulfures	- Contamination des sols - Lessivage vers les eaux souterraines - Dégradation de la fertilité des sols
Santé humaine	- Contact avec l'eau polluée - Inhalation de vapeurs toxiques	- Problèmes dermatologiques, digestifs - Risque cancérigène (chrome hexa valent) - Irritations respiratoires

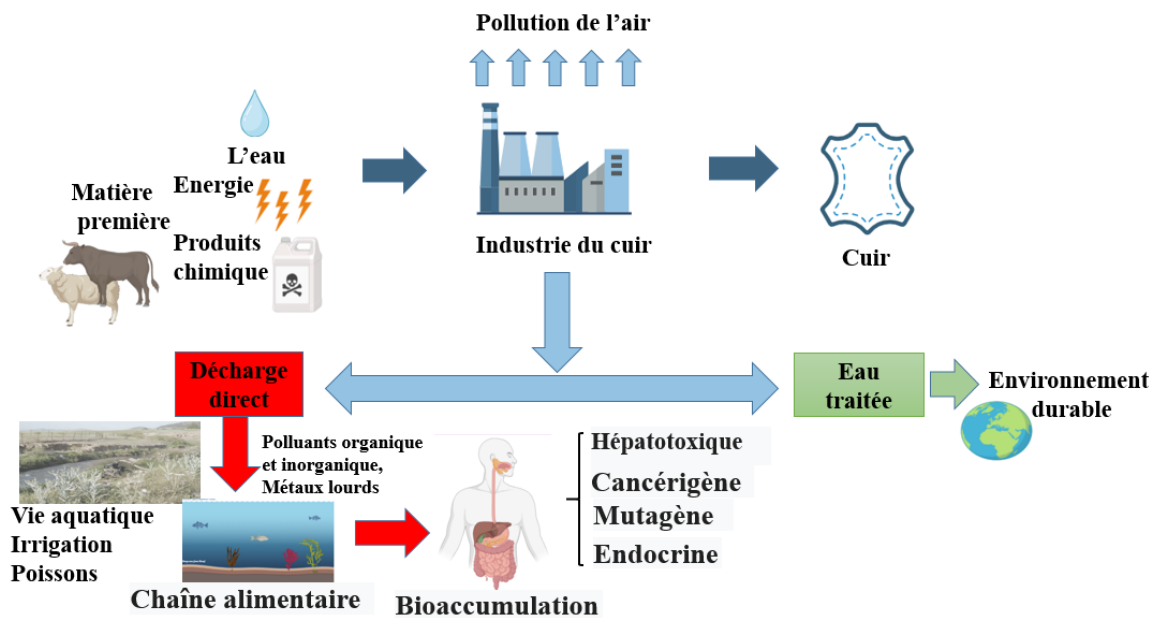


Figure I.10. Impact des rejets d'eaux usées des tanneries

I.9. Substances polluantes majeures identifiées dans les bains de traitement du cuir

I.9.1. Sulfures : origine, caractéristiques chimiques et effets toxicologiques

Les sulfures, largement utilisés lors de l'étape d'épilage dans le processus de tannage, présentent un fort potentiel toxique pour l'environnement et la santé. Dans les eaux résiduaire, ces composés peuvent se transformer en hydrogène sulfuré (H₂S) sous certaines conditions de pH et de température.



Les eaux usées contenant des sulfures peuvent subir une diminution du pH [22], soit par contact avec des substances acides, soit sous l'effet de l'activité des bactéries sulfato-réductrices. Ce phénomène entraîne la libération de sulfure d'hydrogène (H₂S), un gaz malodorant et hautement toxique, même à faible concentration, provoquant des troubles respiratoires, des irritations des muqueuses et, à forte dose, une paralysie du système nerveux pouvant être mortelle. Chez l'être humain, une exposition aiguë à des concentrations modérées de H₂S (entre 50 et 100 mg/L)[23] peut provoquer une irritation des yeux (inflammation de la cornée), des voies respiratoires, ainsi qu'une fatigue olfactive. Une exposition prolongée à des niveaux plus élevés (250–500 mg/L) peut entraîner une perte de l'odorat (paralysie olfactive), une irritation oculaire sévère, un œdème pulmonaire, des troubles respiratoires importants, voire une perte de conscience.

Sur le plan environnemental, les sulfures réduisent la teneur en oxygène dissous dans les milieux aquatiques, compromettant la survie des organismes vivants et entraînant des phénomènes d'asphyxie. Ils favorisent également la formation de dépôts noirs de sulfures métalliques dans les sédiments, altérant la qualité de l'eau et perturbant les équilibres écologiques. De plus, leur décomposition anaérobie dégage des odeurs nauséabondes caractéristiques, contribuant à la dégradation de l'environnement local.

Réaction d'oxydoréduction

L'oxydation du sulfure d'hydrogène dépend de plusieurs paramètres tels que la température, le pH et la force ionique du milieu [24]. En présence d'oxygène, il peut être transformé en soufre élémentaire ou en dioxyde de soufre, selon les réactions suivantes :



Dans les systèmes naturels aérés ou biologiques, ce processus reste lent ; il nécessite souvent la présence de catalyseurs, tels que les ions Mn²⁺, pour être accéléré. Par ailleurs, les sulfures dissous réagissent chimiquement avec l'oxygène, mais cette oxydation est complexe et conduit à la formation de produits variés, incluant le thiosulfate, le sulfite et le sulfate. En conditions anaérobies, le soufre organique présent dans le sol peut être minéralisé par l'action de micro-organismes, libérant du sulfure d'hydrogène (H₂S) à des vitesses variables[25].

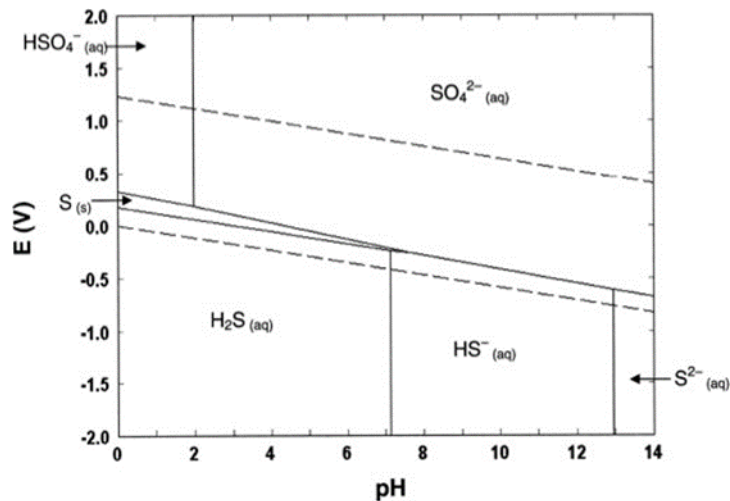


Figure I.11. Diagramme de pourbaix des sulfures tracés à 25°C pour une concentration d'espèces dissoutes 0.1M.

Réaction de précipitation

Les sulfures présentent une forte tendance à précipiter (pKs élevé) avec la plupart des métaux lourds, [26] formant ainsi des composés tels que FeS, NiS, CoS, ZnS, CdS, PbS ou encore CuS. Ces caractéristiques sont exploitées dans certaines méthodes de traitement, par exemple la précipitation sélective des ions métalliques à l'aide de sels de zinc [27].

I.9.2. La matière organique (DCO, DBO) : origine, caractéristiques chimiques et effets toxicologiques

La préparation des peaux génère d'importants volumes d'effluents contenant des protéines, des graisses en suspension, des débris dermiques, des poils ainsi que des agents nettoyants [28]. Environ 75 % de la charge organique totale, exprimée en demande biochimique en oxygène (DBO) et en demande chimique en oxygène (DCO), est produite lors des opérations dites de rivière, notamment pendant les étapes de pelanage, qui en représentent la principale source. Par ailleurs, le dégraissage constitue un apport supplémentaire significatif en DCO et DBO.

Les concentrations cumulées en DCO/DBO dans ces effluents peuvent atteindre des niveaux très élevés, pouvant aller jusqu'à 200000 mg/L. Cette forte charge en matière organique complexifie considérablement le traitement des eaux usées issues des tanneries.

La matière organique provenant de ces déchets est souvent biodégradable, mais sa décomposition microbienne rapide entraîne une consommation importante de l'oxygène dissous dans les milieux aquatiques récepteurs [29]. Cette désoxygénation a des effets néfastes sur la faune aquatique. De plus, le manque d'oxygène favorise le développement de processus

anaérobies, responsables de la formation de gaz toxiques tels que le sulfure d'hydrogène et le méthane.

I.9.3. La salinité : origine, caractéristiques chimiques et effets toxicologiques

Les opérations de salage et de tannage du cuir contribuent de manière significative à la présence de sels dans les eaux usées [30]. Les sels à base de chlorures et sulfates sont les plus prédominants dans les effluents de tanneries. Des concentrations élevées en sels dissous peuvent entraver l'activité microbienne et provoquer la défloculation des boues activées [31], ce qui entraîne la dispersion des matières en suspension et les rend difficiles à éliminer. Cependant, étant donné que les concentrations habituelles de chlorure de sodium dans ces effluents se situent entre 5 et 10 g/l, le problème de toxicité lié aux sels dissous est souvent considéré comme négligeable.

I.9.4. Le pH : effets toxicologiques et influence sur la mobilité des polluants

Le pH joue un rôle déterminant dans la composition et la toxicité des effluents de tannerie. Les bains d'épilage présentent généralement un pH élevé, en raison de l'utilisation de chaux (Ca(OH)_2) et de sulfure de sodium (Na_2S) [32], tandis que les bains de tannage sont souvent acides, notamment à cause des sels de chrome et des acides organiques employés pour stabiliser les fibres de collagène. Ces fortes variations de pH influencent non seulement la qualité des effluents, mais aussi la toxicité des substances qu'ils contiennent.

En effet, le rejet d'eaux usées non traitées perturbe l'équilibre chimique des milieux aquatiques récepteurs et entraîne une dégradation écologique progressive. La toxicité de nombreux polluants dépend étroitement du pH : un pH acide augmente la solubilité des métaux lourds, les transformant en formes ioniques plus mobiles et toxiques. À l'inverse, un pH basique peut favoriser la précipitation de certains composés, mais aussi amplifier la libération de substances comme l'ammoniac (NH_3) à partir de l'ion ammonium (NH_4^+). De plus, le pH influe sur la formation de complexes chimiques entre les métaux et d'autres molécules toxiques, ce qui peut accentuer leur biodisponibilité et leur toxicité globale.

I.9.5. L'ammonium, caractéristiques et risques toxicologiques

L'ion ammonium (NH_4^+), présent en quantité importante dans les eaux résiduaire des tanneries, provient principalement des produits utilisés lors des étapes d'épilage et de déchaulage. Sur le plan toxicologique, il représente un polluant azoté majeur dont la présence excessive dans les

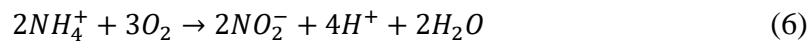
milieux aquatiques peut avoir de graves conséquences environnementales. Le caractère toxique de l'ion ammonium (NH_4^+) dépend de plusieurs facteurs environnementaux, notamment le pH, la température, la teneur totale en azote ammoniacal (NH_4^+ et NH_3)[33], ainsi que la présence d'organismes aquatiques ou de micro-organismes.

En effet, l'ammonium se transforme facilement en ammoniac libre (NH_3) en milieu alcalin, une forme hautement toxique pour les organismes aquatiques, entraînant des altérations des branchies, des troubles métaboliques et la mortalité des poissons à forte concentration. De plus, les rejets riches en ammonium favorisent le phénomène d'eutrophisation, caractérisé par une prolifération excessive d'algues qui réduit la teneur en oxygène dissous et perturbe l'équilibre biologique des écosystèmes.

D'autre part, le devenir de l'ammonium (NH_4^+) dans l'environnement est étroitement lié à deux processus microbiens d'oxydoréduction essentiels : la nitrification et la dénitrification.

La nitrification est un processus biologique aérobie au cours duquel des bactéries spécifiques transforment l'ammonium en nitrates (NO_3^-). Ce mécanisme se déroule en deux étapes successives :

- Première étape : l'ammonium est oxydé en nitrites (NO_2^-) par des bactéries nitritantes du genre *Nitrosomonas*, selon la réaction :



- Deuxième étape : les nitrites sont ensuite oxydés en nitrates (NO_3^-) par des bactéries nitratantes telles que *Nitrobacter*, selon la réaction :



Ces composés, bien qu'ils participent au cycle naturel de l'azote, peuvent avoir des effets néfastes sur l'environnement et la santé humaine lorsqu'ils s'accumulent. Les nitrates et nitrites favorisent le phénomène d'eutrophisation des eaux de surface, conduisant à une prolifération excessive d'algues et à une diminution de l'oxygène dissous, ce qui perturbe les écosystèmes aquatiques et entraîne la mort de nombreuses espèces. Sur le plan sanitaire, les nitrites présentent une toxicité aiguë : ils peuvent oxyder l'hémoglobine en méthémoglobine, réduisant la capacité du sang à transporter l'oxygène, un phénomène particulièrement dangereux chez les nourrissons (méthémoglobinémie). De plus, en milieu acide, les nitrites peuvent réagir avec des amines pour former des nitrosamines, composés reconnus comme potentiellement cancérogènes.

I.9.6. Le chrome caractéristique et risques toxicologiques

Le chrome trivalent (Cr^{3+}) est l'un des principaux agents chimiques utilisés dans le procédé de tannage des peaux, en raison de sa capacité à se lier fortement aux fibres de collagène et à conférer au cuir sa stabilité, sa souplesse et sa résistance. Toutefois, malgré son rôle industriel essentiel, ce composé présente des risques environnementaux et toxicologiques non négligeables lorsqu'il est rejeté dans les eaux résiduaires sans traitement approprié. Le chrome trivalent peut s'accumuler dans les sédiments et interagir avec la matière organique, entraînant une contamination durable des milieux aquatiques et terrestres. Bien que moins toxique que le chrome hexavalent (Cr^{6+}), il peut se transformer en ce dernier sous certaines conditions oxydantes (pH élevé, présence d'agents oxydants), ce qui augmente considérablement sa dangerosité. Sur le plan biologique, des concentrations élevées de Cr^{3+} peuvent provoquer des effets toxiques sur les organismes aquatiques, tels que des perturbations métaboliques, des dommages cellulaires et une inhibition de la croissance. À long terme, l'accumulation du chrome dans les chaînes trophiques représente une menace potentielle pour la santé humaine, notamment par bioaccumulation dans les produits alimentaires d'origine aquatique.

La mobilité du chrome dans les sols est directement liée à son état chimique, qui est lui-même influencé par le pH, le potentiel d'oxydoréduction et les agents chélatants [34]. Si le chrome trivalent est pratiquement immobile dans la majorité des sols en particulier ceux contenant de l'argile, la situation change radicalement dans les environnements oxydants [35]. Dans ces milieux pauvres en matières organiques mais riches en oxydes de manganèse, le chrome se présente sous sa forme hexavalente. Cette forme est très mobile, car elle reste soluble sur un large spectre de pH.

I.9.7. Colorant Melioderm Black AFP 135 (MB-AFP135)

Le colorant Melioderm Black AFP 135 (MB-AFP135), couramment utilisé dans l'industrie du cuir pour la teinture des peaux, appartient à la famille des colorants azoïques ou anthraquinoniques, selon sa composition chimique. Ces colorants sont appréciés pour leur fort pouvoir colorant, leur bonne fixation sur le cuir et la stabilité qu'ils confèrent au produit fini. Sa composition incluant des groupes sulfonyle et amino le rend efficace pour teindre des fibres à haute résistance au lavage, et il trouve également son application dans la peinture, la céramique, le plastique, l'encre et le textile.

Le colorant Melioderm Black AFP 135 (MB-AFP135) est un colorant dont la structure chimique est particulièrement riche en groupements fonctionnels. Il se compose de trois

groupes azoïques, de deux groupes sulfoniques et de deux groupes amines, complétés par un groupe phénolique et un groupe nitro. Ces groupements, ainsi que leurs valeurs de pKa, sont récapitulés dans le Tableau.I.6.

Tableau.I.6. Les groupes fonctionnels Melioderm Black AFP 135 (MB-AFP135) et leurs pKa

Groupe fonctionnel	pKa	Groupe fonctionnel	pKa	Groupe fonctionnel	pKa	Groupe fonctionnel	pKa
SO ₃ H	-3,26	NH ₂	3,53	N=N	0,76	OH	9,91
SO ₃ H	-2,84	NH	7,68	NH ₂	15,96		

Des précautions d'emploi sont cependant nécessaires, car ce colorant, irritant pour les yeux sous forme de poudre, est également associé à des risques de toxicité, étant capable de générer des amines aromatiques potentiellement cancérigènes.

Cependant, leur utilisation soulève d'importantes préoccupations environnementales. Les eaux résiduelles contenant du colorant Melioderm Black AFP 135 (MB-AFP135) présentent une coloration intense et persistante, qui réduit la pénétration de la lumière dans les milieux aquatiques et perturbe ainsi la photosynthèse des organismes végétaux. De plus, ces colorants sont souvent résistants à la biodégradation, ce qui les rend difficiles à éliminer par les procédés conventionnels de traitement des eaux usées. Sur le plan toxicologique, certains colorants acides peuvent libérer des amines aromatiques cancérigènes lors de leur dégradation chimique ou biologique. Ils peuvent également présenter une toxicité aiguë pour les organismes aquatiques, affectant leur reproduction, leur croissance et leur survie. Ainsi, la présence du colorant acide black dans les effluents de tannerie représente un risque écologique et sanitaire qui nécessite la mise en œuvre de traitements spécifiques, tels que l'adsorption sur charbon actif, l'oxydation avancée ou la décoloration biologique, avant tout rejet dans l'environnement.

Conclusion

L'industrie du cuir, bien qu'importante sur le plan économique, génère des impacts environnementaux considérables liés à l'utilisation massive de produits chimiques et à la production d'effluents fortement polluants. Les rejets issus des différentes étapes de fabrication contaminent l'eau, l'air et le sol, compromettant ainsi la qualité des écosystèmes et la santé publique. Face à ces enjeux, il devient essentiel d'adopter des pratiques plus durables et de maîtriser les rejets industriels. Le chapitre suivant sera consacré à la présentation et à l'analyse

des techniques de traitement mises en œuvre pour atténuer ces impacts et assurer une meilleure gestion environnementale des tanneries.

CHAPITRE II

Techniques de traitement

Introduction

Le traitement des eaux usées issues des tanneries repose sur une combinaison de procédés physico-chimiques et biologiques [36] visant à éliminer les substances toxiques comme les sulfures et l'ammonium, les matières organiques, les solides en suspension, les graisses, ainsi que les métaux lourds caractéristiques de ces effluents.

Les traitements couramment décrits dans la littérature reposent généralement sur une première étape de coagulation-floculation, destinée à favoriser la décantation des particules fines en suspension. Cette phase est souvent suivie de procédés biologiques, qu'ils soient aérobies ou anaérobies, mobilisant l'activité de microorganismes pour dégrader la matière organique présente dans les effluents. Parallèlement, des techniques avancées telles que la filtration membranaire ou les procédés d'oxydation avancée (POA) sont également mises en œuvre afin d'assurer une purification plus poussée. Ces méthodes permettent non seulement d'améliorer significativement la qualité de l'eau traitée, mais aussi de faciliter son recyclage, contribuant ainsi à une gestion plus durable des ressources hydriques.

Le choix du procédé de traitement des eaux usées dépend de plusieurs facteurs tels que l'efficacité, le coût et la capacité environnementale.

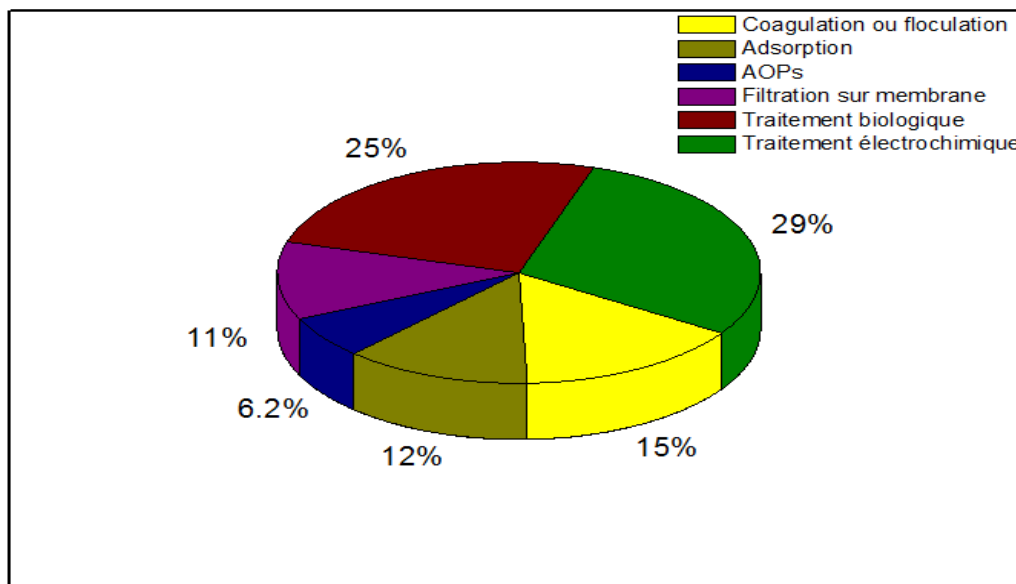


Figure II.1. Proportion des différentes méthodes utilisées dans le traitement des eaux usées [37]

II. 1. Traitement physico-chimique

II. 1.1. Oxydation des sulfures par l'oxygène de l'air en présence d'un catalyseur

La technique d'oxydation catalytique des bains d'épilage au sulfure de sodium est particulièrement utilisée en Algérie, notamment dans la tannerie étudiée dans ce travail. Cette méthode consiste à injecter de l'air dans le bain résiduaire pendant une période de 5 à 8 heures, en présence d'un catalyseur, souvent un sel métallique bivalent comme le manganèse (Mn^{2+}). Sous ces conditions, le sulfure de sodium est oxydé par l'oxygène de l'air et converti en thiosulfate, sulfite ou sulfate. La réaction principale d'oxydation des sulfures peut être représentée par l'équation suivante :



Ce procédé permet de réduire la toxicité de l'effluent d'environ 80% ainsi que la demande chimique en oxygène (DCO) de 20%. Cependant, il requiert la présence d'équipements d'aération et de bassins de stockage, ce qui engendre une augmentation des coûts d'investissement et des dimensions des installations.

II. 1.2. Oxydation des sulfures à l'aide de composés peroxydé

Les ions sulfure peuvent être efficacement oxydés par le peroxyde d'hydrogène, ce dernier étant un oxydant puissant couramment utilisé dans le traitement des effluents. La réaction entre les ions sulfure et le peroxyde d'hydrogène s'effectue de manière extrêmement rapide, en raison de leur forte réactivité mutuelle. Cette interaction conduit à l'oxydation quasi instantanée des sulfures selon l'équation suivante :



Ce traitement permet également de diminuer la demande chimique en oxygène (DCO) d'environ 20%.

Les agents peroxydés comme le peroxyde d'hydrogène ou l'acide peracétique sont largement employés dans le traitement des effluents grâce à leur efficacité et leur caractère respectueux de l'environnement. Leur capacité à oxyder les sulfures sans générer de pollution résiduelle en fait des solutions simples et écologiques. Le peroxyde d'hydrogène, en particulier, est un puissant oxydant dont le potentiel redox est très élevé en milieu acide, et dont les produits de décomposition sont uniquement l'eau et l'oxygène.

II. 1.3. Coagulation-floculation

La coagulation est un procédé mis au point pour éliminer les particules colloïdales et les impuretés en suspension des eaux usées [38]. Elle regroupe un ensemble de phénomènes physico-chimiques qui conduisent d'abord à la déstabilisation des particules colloïdales en suspension, puis à leur regroupement en petits agrégats. Ce processus se déroule généralement sous agitation et est favorisé par le mouvement brownien des particules [39].

La floculation correspond à l'agglomération progressive des particules déstabilisées, d'abord en microflocs, puis en floccs plus volumineux capables de se sédimer plus facilement [40].

La coagulation-floculation est couramment appliquée dans le traitement des effluents de tannerie. Ce procédé fait appel à des coagulants inorganiques tels que le sulfate d'aluminium ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$), le chlorure ferrique (FeCl_3) ou le sulfate ferreux (FeSO_4) [41].

Le pH est considéré comme un facteur important pour la réussite du procédé de coagulation-floculation. Le pH influence directement la réaction d'hydrolyse et de polymérisation des ions aluminium et fer, ainsi que la densité de charge [42].

La DCO et le chrome ont été éliminés principalement par le processus de coagulation, avec une réduction de 38 à 46 % des matières en suspension, une diminution de 30 à 37 % de la DCO totale dans les effluents de tannerie décantés, et une élimination du chrome comprise entre 74 et 99 % [43]. Plusieurs études ont mis en évidence l'efficacité de différents coagulants dans le traitement des eaux résiduaires issues des tanneries. Ils ont observé une diminution de 30 à 37 % de la DCO totale et de 38 à 46 % des matières en suspension (MES) lors de l'emploi de 800 mg/L de sulfate d'aluminium à pH 7,5 Selon [44]. Les taux d'élimination obtenus lors du traitement des effluents de tannerie à l'aide de la combinaison coagulant-floculant PA-HE révèlent une efficacité remarquable. Les performances atteignent environ 100 % pour les solides en suspension totaux (SST), 98,71 % pour la DBO₅, 99,93 % pour la DCO, 98,88 % pour l'ammonium (NH_4^+), 98,21 % pour les nitrates (NO_3^-), 90,32 % pour les nitrites (NO_2^-), 93,13 % pour les sulfates (SO_4^{2-}), 95,44 % pour les phosphates (PO_4^{3-}), 96,08 % pour l'oxygène dissous (OD) et 60 % pour le chrome total [45].

II. 1.4. Adsorption

L'adsorption correspond à un mécanisme d'interaction de surface au cours duquel les molécules d'une phase fluide sont retenues à la surface d'un matériau solide.

L'adsorption a été largement utilisée pour l'élimination de la matière organique et des ions métalliques. Parmi les adsorbants couramment employés, on retrouve le charbon actif, les zéolites, les argiles et l'alumine activée,[46]. Il offre également une solution économique en développant des adsorbants à un coût bien inférieur [47].

Dans l'industrie du cuir, les déchets issus de l'industrie du cuir ont été utilisés comme adsorbants alternatifs pour l'élimination des colorants. Ces résidus ont montré un potentiel intéressant pour l'élimination des colorants, des métaux comme le chrome (III) et d'autres polluants présents dans l'eau [48].

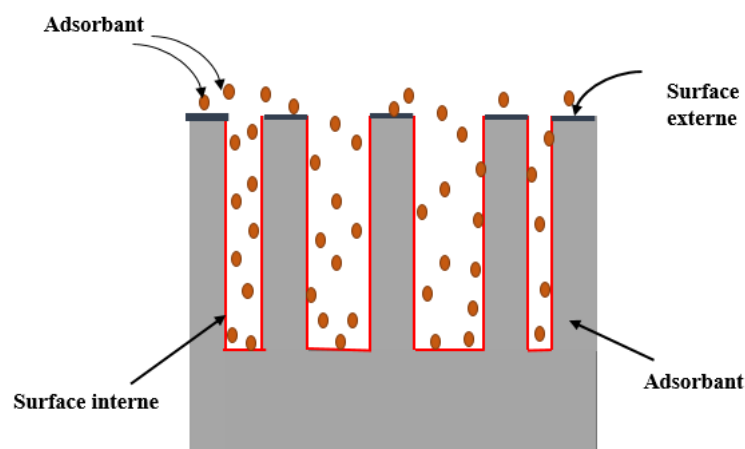


Figure II. 2. Schéma explicatif du phénomène d'adsorption

II.2. Traitement biologique

Comparé aux méthodes conventionnelles, le traitement biologique des eaux usées est plus favorable et également plus économique. Divers micro-organismes participent à la réduction de la charge polluante. Selon l'utilisation de l'oxygène, le traitement biologique se divise en deux types : traitement aérobie et traitement anaérobie [49].

II.2.1. Aérobie

Parmi les procédés biologiques, le traitement aérobie se révèle le plus approprié ; toutefois, son rendement dépend fortement de l'efficacité du transfert d'oxygène, paramètre clé du processus.[50].

Le traitement combiné en conditions batch, comprenant 30 minutes de traitement chimique par oxydation de Fenton suivies de 72 heures de traitement biochimique par *T. ferrooxidans*, a

permis d'atteindre des efficacités d'élimination de 93 %, 98 %, 72 %, 62 % et 100 % pour la DCO, la DBO, le sulfure, le chrome et la couleur, respectivement, à un pH de 2,5 et une température de 30 °C [51].

L'aéroggranulation des eaux résiduaires de tannerie a été réalisée avec succès dans des réacteurs séquentiels à batch, La courte durée de décantation et les fortes concentrations en éléments (Ca, Mg, P, Fe) ont favorisé la formation des granules. Les granules se sont formés respectivement au jour 36 pour R1 et au jour 40 pour R2, avec des tailles moyennes de 470 µm (R1) et 390 µm (R2) et des SVI5 de 43,6 et 46,2 ml/g. Après 60 jours, les efficacités d'élimination des polluants étaient d'environ 85 % pour la DCO, 80 % pour $\text{NH}_4^+\text{-N}$, 70 % pour l'azote total et 60 % pour le phosphore total.[52].

II.2.2. Anaérobie

L'utilisation de procédés anaérobies pour le traitement des eaux usées de tannerie constitue une alternative intéressante aux procédés aérobiques, car elle permet de réduire à la fois la production de boues et la consommation d'énergie. La digestion anaérobie, qui peut se produire lors du traitement des effluents, est un processus biochimique au cours duquel des micro-organismes anaérobies transforment les composés organiques complexes en biogaz en l'absence d'oxygène [53]

Un traitement séquentiel des eaux résiduaires de tannerie dans des conditions anaérobies, anoxiques et aérobies, avec des micro-organismes immobilisés sur un support fibreux artificiel, est proposé. L'utilisation de cette technologie a montré la possibilité d'obtenir un taux élevé d'élimination des composés azotés. Ainsi, pour l'azote organique, l'efficacité globale de purification atteint 98-99 %, et pour l'azote ammoniacal, 86-95 %. Cela permet d'obtenir de faibles concentrations d'azote ammoniacal, de nitrites et de nitrates dans l'eau purifiée. Cette méthode de traitement des eaux résiduaires ne nécessite pas de produits chimiques, consomme moins d'électricité comparée au traitement aérobie grâce à l'utilisation des processus anaérobie et anoxique, et est respectueuse de l'environnement[54]

II.3. Technique de traitement émergents

Les techniques émergentes se développent pour offrir des solutions plus efficaces et durables dans le traitement des eaux usées. Parmi elles, les procédés avancés d'oxydation (POA) utilisent des radicaux libres très réactifs, comme les radicaux hydroxyles, pour dégrader les polluants

persistants et toxiques, offrant une épuration en profondeur tout en minimisant l'impact environnemental. L'ozonation, la photodégradation photocatalytique (avec TiO₂) et les traitements aux ultraviolets sont particulièrement prometteurs.

II.3.1. Techniques Anammox

Le processus d'oxydation anaérobie de l'ammonium (anammox) est une méthode prometteuse pour le traitement des eaux usées et l'élimination biologique de l'azote. Une quantité suffisante de boues anammox actives en tant qu'inoculum est essentielle pour l'établissement rapide et la stabilité du processus anammox. Les bactéries anammox sont des micro-organismes sensibles aux conditions environnementales, telles que l'oxygène et la température[55]



L'adoption de cette voie biologique pour le traitement de l'azote permet de diminuer les coûts énergétiques associés à l'oxygène, contrairement aux méthodes biologiques traditionnelles. De plus, les bactéries Anammox n'ont pas besoin d'une source de carbone externe pour se développer. Ainsi, le procédé Anammox suscite un intérêt croissant dans les industries générant des eaux usées riches en ammoniac.

II.3.2. Procédés d'oxydation avancée (POA)

Les procédés d'oxydation avancée (POA) constituent des technologies de traitement performantes, particulièrement adaptées aux eaux usées de tannerie. Ils permettent d'oxyder efficacement les polluants responsables de l'essentiel de la DBO et de la DCO, en les transformant en composés plus simples et plus stables, tout en générant très peu de boues résiduelles [56].

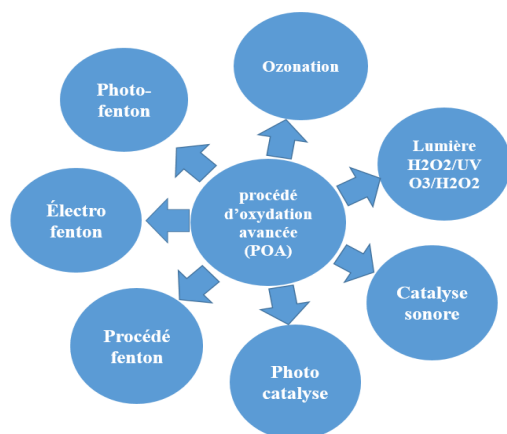


Figure II. 3. Procédés d'oxydation avancée

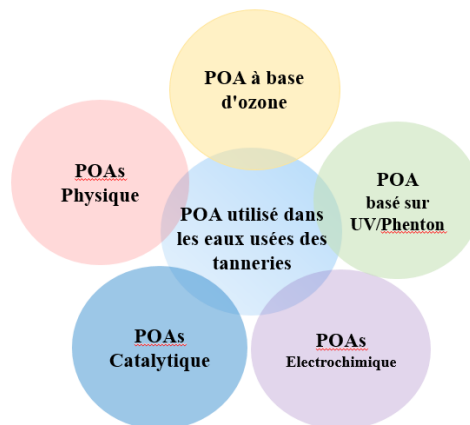


Figure II. 4. Classifications POA utilisées dans le traitement des eaux usées de tannerie [57]

De nombreuses études ont confirmé la faisabilité et l'efficacité des POA électrochimiques pour le traitement de ce type d'effluents. Le procédé d'électro-oxydation, notamment, est de plus en plus employé, souvent en combinaison avec d'autres méthodes, afin d'améliorer le rendement global du traitement [58]. Par exemple, l'électro-oxydation utilisant le chlore généré in situ à partir d'une anode $\text{Ti/SnO}_2/\text{PdO}_2/\text{RuO}_2$ a permis d'obtenir une élimination complète de l'ammoniac et une réduction de la DCO allant jusqu'à 77 %. De plus, un procédé combiné associant coagulation – $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ – électro-oxydation a atteint une diminution maximale de la DCO de 97,5 % [59].

D'autres POA, tels que les procédés photo-catalytiques et photo-Fenton, ont également montré une grande efficacité. Le couplage du photo-Fenton solaire et de la photocatalyse solaire a permis d'optimiser le traitement des effluents de la tannerie, aboutissant à 88 % d'élimination de la DCO et 80 % du chrome (III) sous des conditions optimales ($\text{pH } 7$; $\text{Fe}^{2+} : 0,5 \text{ g/L}$; $\text{H}_2\text{O}_2 : 1,8 \text{ g/L}$; $\text{TiO}_2 : 0,2 \text{ g/L}$) [60].

Par ailleurs, l'utilisation de microsphères creuses de ZnO en photocatalyse a montré une excellente capacité d'élimination du Cr(VI), atteignant environ 86 %, tout en offrant une bonne stabilité photocatalytique. Après 180 minutes d'exposition à une lampe UV, une réduction significative de la DBO_5 ($> 24 \%$), de la DCO ($\sim 32 \%$) et du carbone organique total ($\sim 30 \%$) a été observée dans des eaux usées de tannerie [61].

II. 4. Technologies propres

Technologie propre désigne tout procédé ou méthode de production visant à optimiser l'utilisation des matières premières et de l'énergie, tout en limitant la génération d'effluents polluants, de déchets ou de résidus au cours du processus de fabrication ou de l'usage du produit.

Trois objectifs principaux, à la fois distincts et complémentaires, justifient l'adoption des procédés propres :

- La réduction de l'utilisation des matières premières ;
- La baisse de la consommation énergétique ;
- La limitation de la génération de déchets et d'effluents.

Dans les processus de tannerie, une partie seulement des réactifs chimiques employés à chaque étape est effectivement consommée. Le reste se retrouve, en proportion variable, dans les bains résiduels issus de ces opérations.

II.4.1. Les techniques membranaires

II. 4.1.1. Généralités

Les procédés de séparation membranaire servent à isoler, et plus particulièrement à concentrer, des molécules ou des espèces ioniques présentes en solution, ainsi qu'à séparer des particules ou des micro-organismes en suspension dans un liquide.

Une membrane peut être décrite comme une barrière qui sépare deux milieux tout en permettant le passage sélectif d'une ou de plusieurs espèces sous l'effet d'une force de transfert, qu'elle soit chimique (gradient de concentration, par exemple) ou physique (pression). En règle générale, les particules dont la taille est inférieure à celle des pores de la membrane traversent celle-ci sous l'action de la pression appliquée, tandis que les molécules plus volumineuses sont retenues.

Tableau II.1. Techniques membranaires appliquées au traitement et à la filtration de l'eau [62]

Force motrice	Domaine d'application
Déférence de pression	Microfiltration, ultrafiltration, nano filtration ; osmose inverse

Déférence de concentration	Dialyse
Déférence de potentiel électrique	Electrodialyse

II. 4.1.2.les techniques membranaires à gradient de pression :

Les procédés membranaires à gradient de pression permettent d'éliminer efficacement les matières organiques de différentes tailles, allant des petits solutés (par nanofiltration, NF) aux macromolécules (par ultrafiltration, UF), voire aux matières en suspension (par microfiltration, MF). [63].

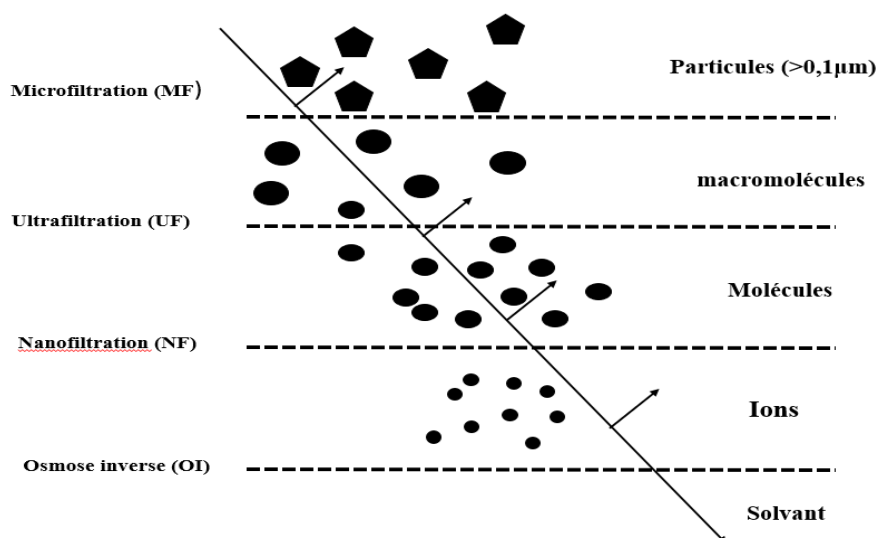


Figure II. 5. Représentation schématique des principes de séparation de la microfiltration (MF), de l'ultrafiltration (UF), de la nanofiltration (NF) et de l'osmose inverse (OI) [64]

II. 4.1.2.1. Microfiltration (MF)

Depuis son apparition au XIX^e siècle, la microfiltration (MF) s'est développée comme une technologie de séparation basée sur les membranes, utilisée pour le traitement de divers effluents et eaux usées [65].

L'utilisation de minéral-céramique de taille 0,2 µm, flux initial : 25 à 30 (L/h/m²), durée de filtration de 2 à 4 heures donne 90 à 95 % de taux de rétention matières en suspension , 60 à 65 % de réduction de DCO , 98 à 99 % de réduction de turbidité [66].

Le procédé de microfiltration à base de membrane céramique a permis d'atteindre une élimination de la DCO comprise entre 70 et 86 % ainsi qu'une réduction de 85 % du carbone

organique total (COT), démontrant ainsi la performance élevée de cette technologie pour le traitement et la réutilisation des eaux usées de tannerie [67].

Une étude a été menée afin d'évaluer les paramètres physico-chimiques des eaux usées de tannerie et d'examiner l'efficacité de leur traitement par microfiltration à l'aide d'une membrane tubulaire en argile, Le traitement des effluents industriels chargés en graisses, colorants et métaux lourds a montré une amélioration notable des performances d'épuration avec le temps de filtration : le taux d'abattement de la DCO est passé de 54,8 % après 1 h à 73,28 % après 3 h, celui de la DBO₅ a atteint 73,28 %, tandis que la conductivité a diminué de 26,48 % et la turbidité a été quasiment éliminée (99 % après 3 h) [68].

II. 4.1.2.2. L'ultrafiltration (UF)

L'ultrafiltration est un procédé membranaire qui utilise des membranes à pores très fins pour séparer les particules en suspension, les colloïdes et les grosses molécules de l'eau.

L'ultrafiltration est couramment employée pour le traitement des eaux usées, afin d'éliminer les particules fines, les micro-organismes tels que les bactéries et les virus, ainsi que les macromolécules organiques. Ce procédé permet d'obtenir un effluent de grande pureté, caractérisé par une turbidité nettement diminuée.

Tableau II. 2. Quelques études comparatives de l'utilisation de l'ultrafiltration dans le traitement des eaux usées de tannerie

Type de membrane utilisé	Taille des pores nm	Effluent traité	Flux initial (L/h/m ²)	Durée de filtration	Taux de rétention matière organique %	Réduction DCO %	Réduction de colorants %	Références
Organique	1-10	Pelannage et Tannage	20-28	3-5 h	83-90	65-70	50-55	[66]
Composite céramique	5-15	Tannage	22-27	3 h	88-93	68	52	[68]
Organique tubulaire	10	pelannage	18-25	2-3 h	80-88	60-67	45-50	[62]

II. 4.1.2.3. Nanofiltration (NF)

La nanofiltration occupe une position intermédiaire entre l'osmose inverse et l'ultrafiltration, en utilisant une membrane de nature poreuse. Les observations réalisées au microscope à force atomique montrent que la majorité des pores de la membrane de nanofiltration (NF) présentent un diamètre compris entre 0,3 et 2 nm.

Les sels ioniques monovalents ainsi que les composés organiques non ionisés dont la masse molaire est inférieure à environ 200–250 g/mol traversent facilement ce type de membrane. En revanche, les sels multivalents (tels que le calcium, le magnésium, l'aluminium ou les sulfates) et les composés organiques non ionisés présentant une masse molaire supérieure à 250 g/mol sont efficacement retenus [69].

Dans les traitements des eaux usées, une étude réalisée par [70], plus de 75 % des ions calcium, magnésium et sulfates responsables de la dureté sulfatée, ont été éliminés, et ce, même sous de faibles pressions (environ 5 bars) et avec des taux de conversion dépassant 70%.

Dans l'industrie du cuir, [71] ont évalué l'efficacité de la nanofiltration (NF) pour l'élimination des polluants présents dans les effluents de tannerie au chrome préalablement traités par ultrafiltration (UF). Les résultats ont montré que la (NF) permettait des taux d'élimination de 67 % pour la DCO, 95 % pour le Cr(III), 25 % pour le Na⁺, et 92 % pour les autres contaminants étudiés.

Par ailleurs, [72] ont utilisé des membranes de nanofiltration (NF) pour traiter des lixiviats acides provenant de sols contaminés. Ces membranes ont montré une forte capacité de rétention, notamment vis-à-vis des ions à valence élevée. Ce travail présente ainsi un intérêt particulier comme référence pour le traitement des résidus générés par l'industrie du cuir.

II.4.1.2.4. Osmose inverse (OI)

L'osmose inverse constitue le seul procédé baro-membranaire utilisant des membranes denses. Son principe repose sur le passage du solvant à travers la membrane sous l'effet d'une pression très élevée. Le perméat obtenu est essentiellement composé du solvant, séparé de ses solutés. Ce mécanisme de transfert diffère totalement du phénomène naturel d'osmose, dans lequel le solvant migre vers la solution la plus concentrée — d'où l'appellation « osmose inverse ».

Cette technologie présente de nombreuses applications, notamment dans le dessalement de l'eau de mer et la concentration de solutions organiques, telles que les jus de fruits [73]

Un système d'osmose inverse (OI) a permis la réutilisation du perméat purifié provenant des effluents de tannerie dans le cycle de production, réduisant ainsi la consommation d'eau souterraine. Cette réutilisation confirme la haute qualité du perméat obtenu [74]

II. 4.1.3. Technique de déférence de potentiel électrique: électrodialyse

L'électrodialyse (ED) est un procédé électrochimique dont le transfert repose sur l'application d'une différence de potentiel électrique. Son principe (Figure. III. 5) consiste en la migration des ions particules électriquement chargées à travers des membranes monopoles à perméabilité sélective, sous l'effet d'un champ électrique généré entre deux électrodes immergées dans une solution aqueuse contenant des espèces ionisées, qu'elles soient minérales ou organiques [75].

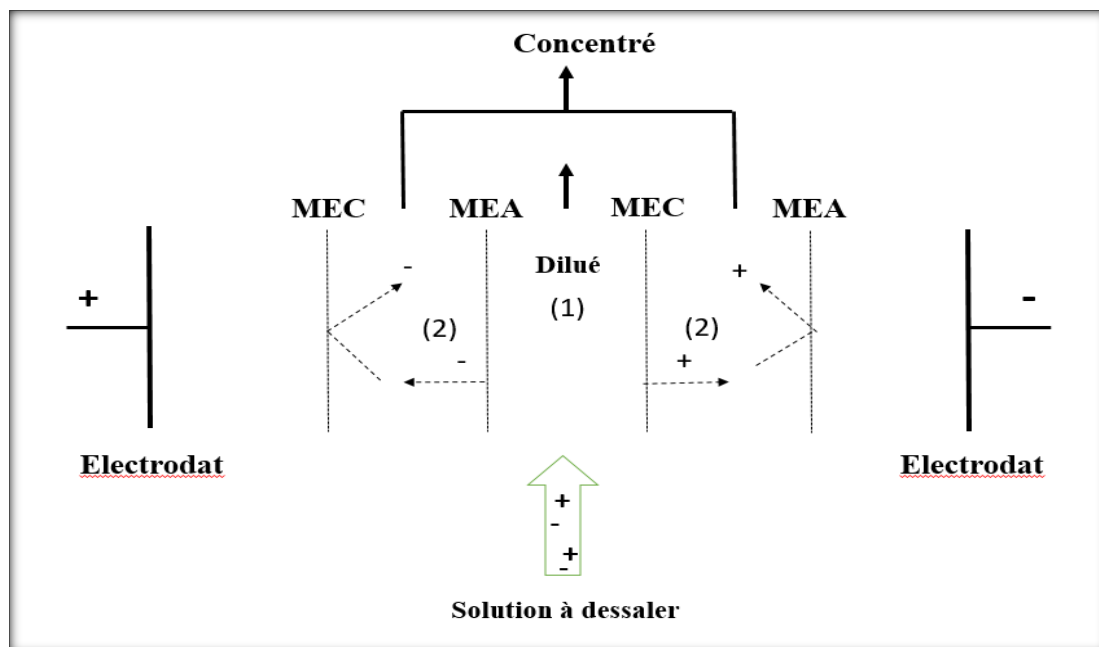


Figure II. 6. Principe de l'électrodialyse conventionnelle

(MEC et MEA désignent respectivement les membranes échangeuses de cations et d'anions)

L'électrodialyse sert principalement à :

- La désalinisation de l'eau de mer ou d'eaux saumâtres afin de produire de l'eau potable en éliminant les sels dissous.
- Le traitement des eaux usées industrielles en purifiant les solutions ioniques rejetées, contribue ainsi à la protection de l'environnement.
- L'industrie agroalimentaire, où elle permet de concentrer et purifier des produits liquides comme les jus de fruits ou le lactosérum.

- L'industrie pharmaceutique et chimique, notamment pour la purification de molécules organiques et la production d'acides organiques.

Dans l'industrie du cuir, un résultat expérimental d'une étude montre une efficacité de la déminéralisation atteignant $56 \pm 1,25$ % (5,5–2,4 mS/cm), avec une élimination significative du sulfure, du calcium et du chlorure. La matière organique (protéines, peptides...) était isolée dans le compartiment dilué. Le résultat le plus important était l'absence totale d'encrassement des membranes [20].

Dans le cas des eaux usées de tannerie traitées par électrocoagulation (EC) avec des électrodes en fer, le procédé d'ED a également été efficace pour l'élimination des polluants, avec des taux d'élimination de la DCO, de $\text{NH}_3\text{-N}$, du Cr et de la colorant de 87 %, 100 %, 100 % et 100 % respectivement, correspondant à une conductivité de 1,5 mS/cm après 75 minutes [76].

II. 4.1.4. Technique de déférence de concentration

II. 4.1.4.1. Dialyse

La dialyse désigne le processus par lequel un soluté diffuse à travers une membrane semi-perméable, perméable au solvant mais sélective pour les solutés. C'est une méthode de séparation membranaire basée sur la différence de concentration des substances dissoutes de part et d'autre de la membrane.

La dialyse offre l'avantage de fonctionner à température ambiante, préservant ainsi les substances sensibles à la chaleur, et permet un fonctionnement continu sans accumulation nocive sur la membrane, bien que son processus soit relativement lent.

La dialyse, ou séparation des ions à travers une membrane échangeuse d'ions, est désignée sous le nom de dialyse diffusionnelle. L'un des inconvénients de ces membranes – comme la fuite de protons ou d'hydroxydes – peut toutefois être exploité pour récupérer ou isoler les acides et les bases. On distingue deux variantes principales de cette dialyse diffusionnelle : la dialyse de Donnan et la dialyse acide ou basique.

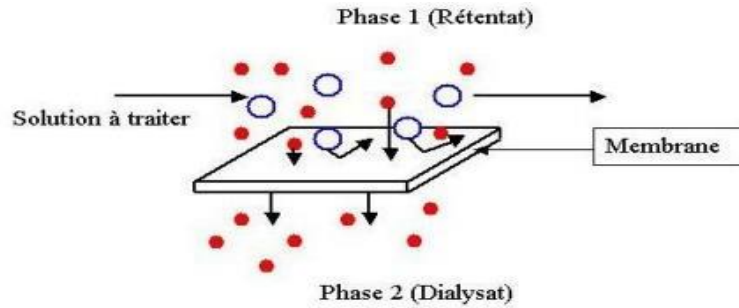


Figure II. 7. Processus de la dialyse

La dialyse repose exclusivement sur un mécanisme de diffusion, régi par la première loi de Fick :

$$J = \frac{D_i}{l} (C_1 - C_2) \quad (4)$$

Si on introduit le coefficient de distribution K_i :

$$J_i = \frac{K_i D_i}{l} \Delta c_1 = \frac{P_i}{l} \Delta c_1 \quad (5)$$

Où :

J_i : le flux.

D_i : coefficient de diffusion.

l : l'épaisseur de la membrane.

Δc_1 : La différence de concentration entre les deux compartiments.

K_i : coefficient de distribution.

II. 5.1.4.2. Dialyse croisée

La dialyse de Donnan exploite les gradients de potentiel électrochimique à travers des membranes échangeuses d'ions pour séparer les ions entre les solutions d'alimentation et de réception. Cette technique a été appliquée au traitement et à la récupération de composés chimiques dans l'eau et les eaux usées [77].

En tant que processus spontané, la dialyse croisée s'accompagne d'une augmentation d'entropie et d'une diminution de l'énergie libre de Gibbs, ce qui la rend thermodynamiquement favorable. Comparée à certaines méthodes conventionnelles, la dialyse croisée présente plusieurs atouts marquants :

- Une efficacité supérieure dans l'épuration des eaux usées, et une amélioration de la productivité et de la qualité des produits ;
- Une faible consommation d'énergie (la diffusion dialyse croisée fonctionne à pression ambiante et ne nécessite aucun changement d'état, donc aucun apport d'énergie pour le fonctionnement) ;
- Des coûts d'installation et d'exploitation réduits, ainsi que simplicité, stabilité et fiabilité d'utilisation ;
- Aucun risque de pollution pour l'environnement.[78].

Plusieurs applications industrielles de la dialyse croisée ont été mises en évidence au niveau des laboratoires et des pilotes, mais les usages industriels à grande échelle restent encore limités. Cette technique est principalement utilisée pour :

- La récupération des métaux lourds dans les eaux de rinçage issues des opérations de finition des métaux.
- La défluoration de l'eau, c'est-à-dire l'élimination des ions fluorure [79].
- L'adoucissement de l'eau par élimination des ions magnésium (Mg^{2+}) et calcium (Ca^{2+}).[80].
- L'élimination du chrome hexavalent (CrVI) via adsorption sur de l'alumine active.[81].
- La récupération d'acide provenant des eaux usées dans les résines.[82].

Principe de la dialyse croisée

Le procédé de dialyse ionique croisée a été longtemps considéré comme la méthode la plus adaptée pour extraire un contre-ion spécifique d'une solution. Ce procédé repose sur un transfert croisé de contre-ions à travers une membrane échangeuse d'ions, stimulé par leurs gradients de concentration.

Par exemple, considérons une membrane échangeuse d'anions séparant deux solutions (a) et (b), chacune contenant le même contre-ion Na^+ , mais des contre-ions différents : $HCrO_4^-$ dans la solution (a) avec concentration CA , et Cl^- dans la solution (b) avec concentration CB (Figure. III.8) Le contre-ion Na^+ est presque totalement exclu de la membrane, et son flux à travers la membrane est donc quasi nul.

En revanche, les contre-ions $HCrO_4^-$ et Cl^- peuvent traverser la membrane en suivant leur gradient de concentration. Ainsi, si l'ion $HCrO_4^-$ diffuse de la solution (a) vers la solution (b),

un flux compensatoire de Cl^- doit impérativement se produire dans le sens inverse pour maintenir l'électro neutralité. Ce transfert croisé est donc plus rapide qu'une dialyse simple. Ce transfert croisé est donc plus rapide qu'une dialyse simple. Dans le cas où le flux de Cl^- ne peut pas s'équilibrer avec celui de HCrO_4^- un co-ion intervient par un flux généralement faible pour assurer le respect de la neutralité électrique.

Ce mécanisme est crucial pour comprendre et optimiser le fonctionnement des procédés de dialyse ionique croisée en milieu industriel et analytique.

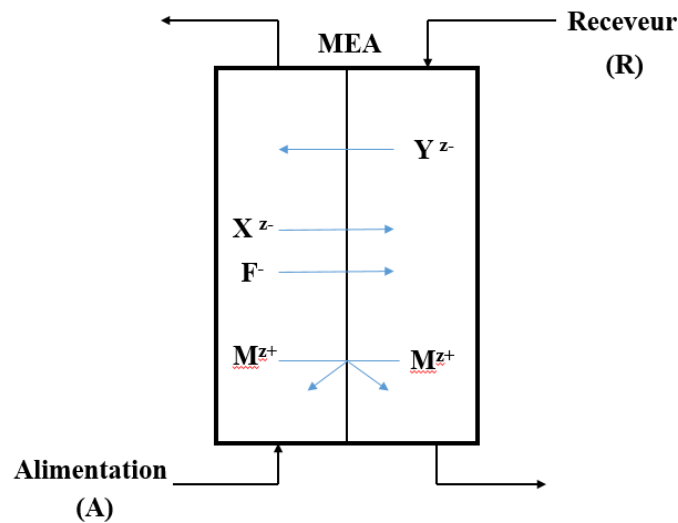


Figure II. 8.Principe de la dialyse croisée

Conclusion

Le traitement des effluents issus de l'industrie du cuir demeure un processus à la fois complexe et onéreux, nécessitant généralement la combinaison de plusieurs étapes successives. Les eaux usées de tannerie, riches en polluants organiques, inorganiques et chimiques, ont fait l'objet de nombreuses recherches visant leur réduction, leur traitement et leur valorisation. Traditionnellement, ces traitements reposent sur des procédés physico-chimiques, chimiques et biologiques destinés à séparer, concentrer ou transformer les contaminants.

Dans notre travail expérimental, nous proposons des procédés alternatifs plus propres, écologiques et économiquement viables, tout en maintenant un rendement satisfaisant.

CHAPITRE III

Evaluation et caractérisation des eaux résiduaires des différents bains de la tannerie, unité ACED Batna

Introduction

L'industrie du cuir est un secteur économique important, mais elle est également connue pour générer des volumes considérables d'eaux usées. Ces eaux résiduaires, issues des différentes étapes du tannage et du finissage, sont caractérisées par une charge polluante élevée et complexe [83]. Elles contiennent une multitude de substances chimiques, allant des sels et des sulfures aux composés organiques, en passant par les métaux lourds comme le chrome, ainsi que des matières en suspension.

La qualité de ces rejets est préoccupante en raison de leur impact potentiel sur l'environnement et la santé publique s'ils ne sont pas traités adéquatement. Une décharge non contrôlée peut entraîner une pollution significative des cours d'eau, des sols et des nappes phréatiques, affectant la biodiversité aquatique et rendant l'eau impropre à la consommation ou à l'irrigation.

C'est pourquoi l'évaluation et la caractérisation approfondie des effluents issus de l'industrie du cuir revêtent une importance capitale [84, 85]. Cette étude vise à analyser leurs propriétés physico-chimiques, leur teneur en substances toxiques ainsi que leurs principaux indices de pollution. Les données obtenues constituent une base essentielle pour :

- Évaluer l'impact environnemental à travers l'identification et la quantification des risques associés aux différents contaminants présents.
- Sélectionner et optimiser les technologies de dépollution en fonction des caractéristiques spécifiques de ces effluents.

Dans tous les pays, ces effluents doivent respecter des normes de rejet. Le tableau suivant présente celles exigées en Algérie :

Tableau III. 1. Les normes de rejets exigées en Algérie

Paramètre	Unité	Valeur limite
Température	C°	< 30
pH	/	5,5- 8,5
Sulfure	mg /L	1
sulfate	mg /L	400
DCO	mg O ₂ /L	1000
DBO ₅	mg O ₂ /L	500

Source : selon le journal officiel de la république algérienne N°36 / 21 juin 2009.

L'unité de tannerie ACED de Batna, choisie comme site d'étude, se caractérise par une consommation considérable d'eau, dont les volumes fluctuent selon la qualité et la quantité des peaux traitées. Cette activité génère quotidiennement d'importants rejets d'eaux résiduelles fortement polluées, estimés à près de 500 m³ par jour. Dans le cadre de ce travail, nous avons choisi de caractériser les effluents générés lors des étapes clés du processus, à savoir l'épilage, le déchaulage, le tannage et la teinture. Ces bains, connus pour leur forte toxicité, représentent une préoccupation majeure, et de nombreuses recherches scientifiques s'efforcent encore d'identifier des méthodes fiables pour leur traitement. L'analyse que nous proposons s'inscrit dans cette perspective et vise à apporter une contribution utile aux efforts actuels de recherche et de gestion durable des rejets de tannerie. Ce chapitre présente les paramètres étudiés ainsi que les méthodes analytiques employées pour leur détermination.

III.1. Matériels et méthodes

III.1.1. Echantillonnage et conservation

L'échantillonnage des quatre principaux bains de la tannerie (épilage-pelange, déchaulage, tannage, teinture), a été effectué le matin après les premiers rejets, au cours de la période d'octobre à mars.

Cette procédure débute par la sélection de récipients appropriés (verre, plastique ...) qui doivent être nettoyés et préparés avant le prélèvement.

Les échantillons doivent être conservés en réfrigération à 4 ± 2 °C. La durée de stockage est strictement limitée et dépend du paramètre à analyser : les paramètres instables (pH) requièrent une analyse rapide (moins de 24 heures), tandis que d'autres, comme les métaux, peuvent être conservés plus longtemps après une acidification.

Le transport des échantillons doit s'effectuer sous conditions réfrigérées. Une traçabilité rigoureuse est impérative, incluant un étiquetage clair mentionnant le bain, la date, l'heure et les conditions de prélèvement.

Dans le cadre de ce travail, la norme ISO 5667-3:2024 a été adoptée comme référence principale pour l'analyse de la majorité des paramètres étudiés.

Tableau III. 2 Techniques de conservation de l'eau usée pour chaque paramètre

Analyste à étudier	Type de récipients	Conditions de conservation et de stockage	Durée maximale de stockage
Température	/	lors du prélèvement	/
pH	Verre	Réaliser l'analyse sur site	1 jours
Conductivité	Verre	Réaliser l'analyse sur site	1 jours
Turbidité	Verre	Réaliser l'analyse sur site	1 jours
Chrome	Polyéthylène	Acidifier à un pH < 2 avec du HNO ₃	/
calcium	Polyéthylène	/	/
Chlorure	Verre	Si le pH de l'échantillon n'est pas compris entre 5 et 9,5, ajuster le pH avec du HNO ₃ ou du NaOH suivant le cas	Plusieurs mois
sulfure	Verre	/	7 jours
sulfate	Verre	/	7 jours
Ammonium		Les eaux doivent être filtrées sur site. Acidifier à un pH de 3 ± 0,5 avec du HNO ₃	1 jour
DCO	Verre	Acidifier à un pH compris entre 1 et 2 avec du H ₂ SO ₄	5 jours
DBO ₅	Verre	Conservation à 4 ± 2 °C sans dilution	24 Heures

Colorant	Verre	Conserver les échantillons à l'abri de la lumière ou utiliser des flacons ambrés	5 jours
----------	-------	--	---------

III.2. Les paramètres et les analyses physico-chimiques effectués

III.2.1. pH , température et conductivité

L'évaluation de la qualité des eaux usées, indispensable à la sélection de traitements adaptés et à la protection de l'environnement, repose sur l'analyse de paramètres physico-chimiques fondamentaux. Parmi ces indicateurs, le pH, la température et la conductivité électrique occupent une place centrale. Le pH des effluents industriels doit se conformer à des normes strictes avant tout rejet dans le milieu naturel, afin de prévenir la pollution et de limiter la toxicité pour les écosystèmes aquatiques. Les procédés de neutralisation reposent ainsi sur une mesure précise et continue de ce paramètre. La température, quant à elle, influence directement les réactions chimiques et biologiques se produisant dans les eaux résiduaires. Enfin, la conductivité constitue un indicateur rapide de la charge ionique globale et permet de détecter la présence éventuelle de polluants inorganiques ou de résidus issus des procédés industriels.

III.2.2. Turbidité

Le manque de clarté de l'eau, connu sous le nom de turbidité, est un phénomène optique causé par la suspension de diverses particules. On y retrouve de l'argile, du limon, des matières organiques ou minérales, et du plancton. La lumière qui pénètre dans l'eau est alors soit diffusée, soit absorbée. Il est important de noter que ce paramètre n'a pas une valeur absolue et sa mesure est dépendante de la technique optique employée.

III. 2.3. Cations et les Anions

Les cations analysés sont : le Chrome trivalent Cr^{3+} et le calcium Ca^{2+}

Les anions analysés sont : le chlorure Cl^- , le sulfure S^{2-} et l'ion sulfate SO_4^{2-}

Les analyses ont été réalisées selon les protocoles appropriés : les ions calcium, chlorures, sulfures et sulfates ont été déterminés par titrimétrie, tandis que la teneur en chrome a été mesurée par spectrométrie d'absorption atomique.

III.2.4. Azote

L'évaluation de la concentration en azote dans les eaux résiduaires industrielles nécessite la quantification de ses principales formes minérales : l'azote ammoniacal ($N-NH_4^+$), l'azote nitreux ($N-NO_2^-$) et l'azote nitrique ($N-NO_3^-$). L'analyse de ces différentes espèces azotées est réalisée par spectrométrie dans le domaine du visible. En ce qui concerne l'azote Kjeldahl, il correspond à la somme de l'azote organique (protéines, acides aminés, etc.) et de l'azote ammoniacal (NH_3 et NH_4^+).

III.2.5. Critère de la pollution organique

La demande chimique en oxygène (DCO) et la demande biochimique en oxygène (DBO_5) sont les principaux indicateurs utilisés pour évaluer de manière indirecte la charge organique totale des eaux usées.

L'indice de Biodégradabilité (Rapport DCO/DBO_5)

La biodégradabilité d'un effluent correspond à sa capacité à être décomposé ou oxydé par l'action des micro-organismes, un paramètre fondamental dans l'évaluation de l'efficacité des procédés de traitement biologique.

Elle est généralement estimée à partir du rapport $K = DCO / DBO_5$, où la Demande Chimique en Oxygène (DCO) représente la quantité totale de matière oxydable, tandis que la Demande Biochimique en Oxygène sur cinq jours (DBO_5) traduit la fraction réellement biodégradable par voie biologique.

Ce rapport permet de qualifier le degré de biodégradabilité d'un effluent selon les intervalles suivants :

- $K < 1,5$: effluent facilement biodégradable ;
- $1,5 < K < 2,5$: effluent modérément biodégradable ;
- $2,5 < K < 3$: effluent difficilement biodégradable ;
- $K > 3$: effluent non biodégradable.

L'incidence du rapport K sur le choix du procédé de traitement est déterminante. En effet, une valeur élevée de ce rapport traduit la présence de composés faiblement ou non biodégradables,

et peut également révéler la présence de substances inhibitrices pour l'activité bactérienne, telles que certains sels métalliques ou les phénols. Ainsi, lorsque la biodégradabilité des effluents s'avère limitée, il est préférable d'opter pour une filière de traitement physico-chimique plutôt que biologique.

III.2.6. Analyse du colorant

Pour analyser un colorant, on cherche généralement à identifier sa composition, sa structure chimique, et ses propriétés.

Dans le cadre de ce travail, l'étude du bain de teinture a été réalisée par spectroscopie UV-Visible. Les différentes analyses ont été effectuées après décantation des échantillons afin de garantir la fiabilité des résultats.

III.3. Résultats et discussions

Les résultats présentés dans cette étude proviennent de l'analyse de dix échantillons prélevés à des dates distinctes. Chaque prélèvement a été réalisé immédiatement à l'issue des principales opérations de la tannerie, à savoir l'épilage, le déchaulage, le tannage et la teinture.

III.3.1. Suivre du Nombre de peaux traitées :

Dans le secteur de la tannerie, la consommation d'eau et de produits chimiques, tout comme la qualité des effluents, dépendent directement du type et de la quantité de peaux traitées. Ainsi, chaque échantillon analysé a été défini selon ces paramètres.

Dans le processus de tannerie, les ateliers de rivière sont généralement caractérisés par le nombre de peaux traitées, tandis qu'à partir de l'étape de tannage, c'est plutôt le poids des peaux qui est pris comme référence.

La figure III.1 illustre que le nombre de peaux traitées pour le bain d'épilage est généralement compris entre 600 et 900 pièces et pour le bain de déchaulage entre 850 et 1840 pièces.

La Figure III.2 représente le nombre de peaux traitées pour le bain de tannage est entre 1600 et 4000 Kg, et le bain de teinture entre 1600 et 2620 Kg. Il est toutefois à noter que la nature et le volume des peaux employées dépendent de leur disponibilité du moment.

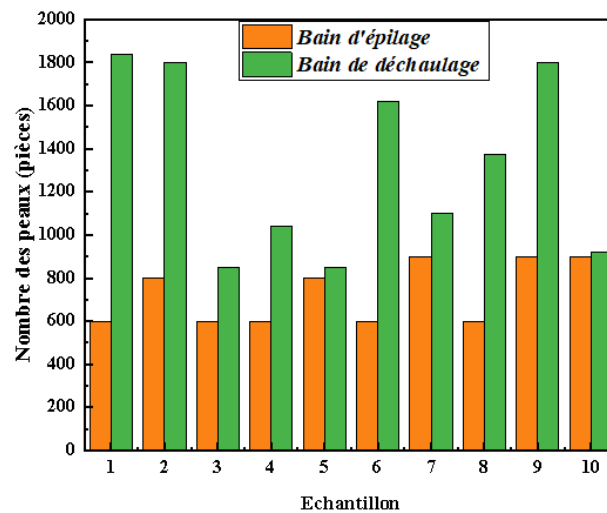


Figure III. 1. Histogramme qui représente nombre de peaux traitées des différents échantillons de bain d'épilage et déchaulage de la tannerie, unité Batna

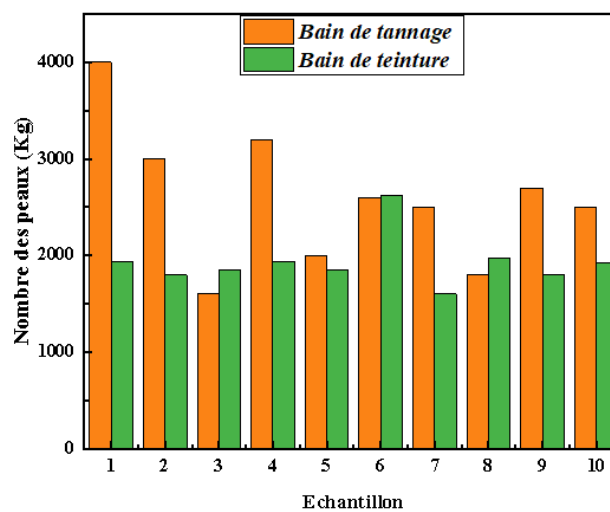


Figure III. 2. Histogramme qui représente le nombre de peaux traitées des différents échantillons de bain de tannage et teinture de la tannerie, unité Batna.

III.3.2. Analyse de la Température, pH et Conductivité

La figure III.3 illustre la variation de la température des eaux résiduaires issues du bain d'épilage, déchaulage, tannage et de teinture. Les valeurs enregistrées se situent entre 11 et 18 °C pour le bain d'épilage, entre 25,2 et 28,3 pour le bain de déchaulage, entre 30 et 35,5 pour le bain de tannage et entre 40,7 et 58,8 pour le bain de teinture.

Pour le bain d'épilage et déchaulage, les valeurs toutes nettement en dessous de la limite maximale fixée par la norme (30 °C). Ainsi, les résultats obtenus sont conformes aux exigences réglementaires. Par contre, les valeurs de bain de tannage et surtout de teinture sont toutes supérieures à la valeur maximale.

Des températures élevées peuvent engendrer un risque de pollution thermique pour le milieu récepteur [86]. Toutefois, dans le cas du traitement des eaux résiduaires, une élévation de la température peut s'avérer bénéfique, car elle accélère les processus biologiques en augmentant la cinétique de dégradation de la matière organique. La température constitue ainsi un paramètre clé influençant non seulement la vitesse des réactions chimiques et biologiques, mais également la distribution des espèces présentes et la solubilité des substances.

Concernant le pH (figure III.4), les mesures indiquent que ces effluents présentent un caractère fortement alcalin pour le bain d'épilage avec une moyenne de 12,22 et des valeurs comprises entre 12,12 et 12,31. Cette alcalinité s'explique par la présence de substances basiques telles que S^{2-} , HS^- et $Ca(OH)_2$. Par contre il est acide entre 3,89 et 4,83 de bain de tannage. Dans les deux cas le pH présente un danger particulier sur le milieu récepteur (dégagement de H_2S , l'influence sur la mobilité des métaux lourds dans le sol)[87].

Toutefois, ces résultats dépassent largement les normes générales applicables aux eaux usées. Une étape de neutralisation s'avère donc indispensable avant tout rejet dans le milieu récepteur. Néanmoins, la neutralisation au voisinage du pH 7 peut entraîner un dégagement de H_2S , ce qui impose d'abord l'élimination des sulfures, suivie de l'ajustement du pH.

Pour le bain de déchaulage et de teinture les valeurs sont entre 7,12 et 7,63 et 5,65 et 5,93 respectivement, ces valeurs ne dépassent pas la valeur limite de pH (5,5-8,5).

En ce qui concerne la salinité, exprimée par la conductivité électrique (figure III.4), une valeur moyenne de 13,82 mS/cm a été mesurée pour le bain d'épilage, 7,3 mS/cm pour le bain de déchaulage, 3,69 mS/cm pour le bain de tannage et 8,1 mS/cm pour le bain de teinture. Cette conductivité est influencée principalement par la quantité de produits chimiques utilisés durant les opérations ou lors de la phase de conservation.

Lorsque la conductivité dépasse 2,5 mS, la salinité élevée inhibe le développement des microorganismes, compromettant ainsi l'efficacité des procédés de traitement biologique. Par ailleurs, des concentrations importantes en chlorures et en sulfates peuvent favoriser la solubilisation des boues métalliques par des mécanismes de complexation.

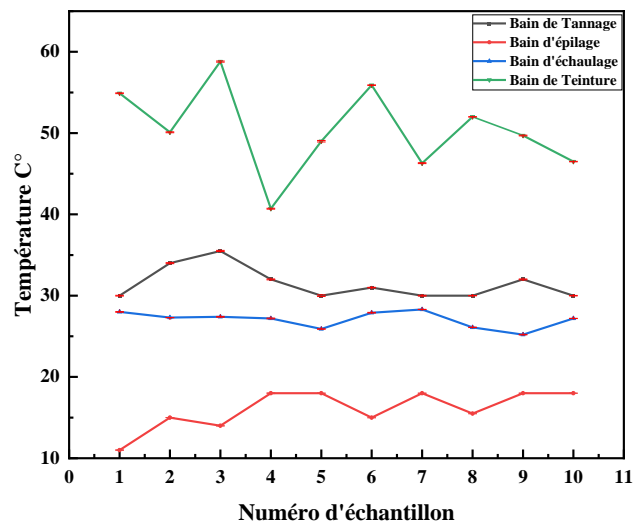


Figure III. 3. Diagramme du suivi de la Température dans les eaux résiduaires des bains de tannage, d'épilage, déchaulage et de teinture, unité Batna.

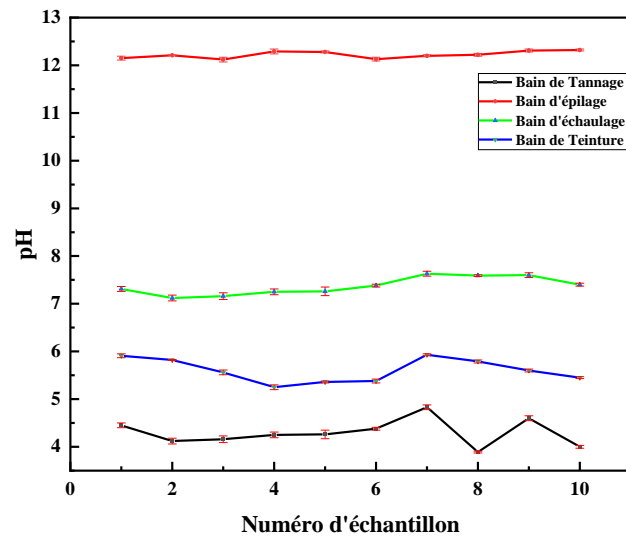


Figure III. 4. Diagramme du suivi de pH à 20 C° dans les eaux résiduaires de tannage, d'épilage, déchaulage et de teinture, unité Batna.

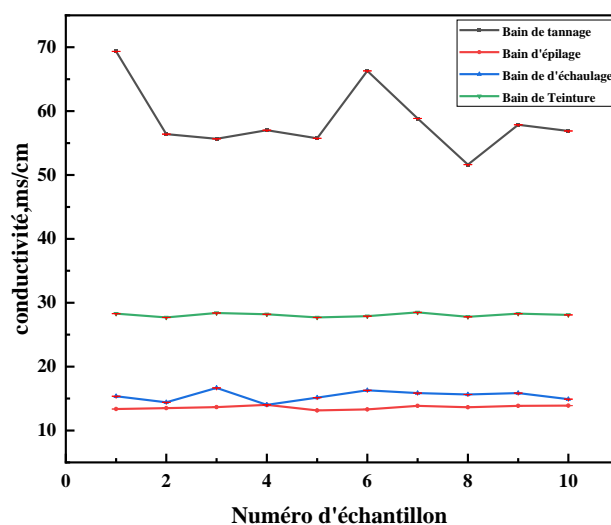


Figure III. 5. Diagramme du suivi de la conductivité à 20 C° dans les eaux résiduaires des bains de tannage, d'épilage, déchaulage et de teinture, unité Batna.

III.3.3. Analyse de la turbidité

Le graphique III.3 illustre la variation de la turbidité (exprimée en NTU) pour dix échantillons prélevés dans trois types de bains issus du processus de tannerie. Généralement, Les courbes montrent que la turbidité reste relativement stable pour l'ensemble des échantillons, ce qui indique une homogénéité des effluents produits à chaque étape du procédé industriel. Le bain de tannage présente la turbidité la plus élevée, avec des valeurs avoisinant 550 NTU. Cela traduit une forte charge en matières en suspension (MES) et en composés colloïdaux, généralement issus des sels de chrome, des résidus de protéines et de graisses non fixées. Le bain d'épilage affiche une turbidité intermédiaire d'environ 200 NTU. Cette valeur s'explique par la présence de fragments de kératine, de poils dissous et de sulfures utilisés pour la destruction des liaisons disulfures dans la kératine. Enfin, le bain de déchaulage montre la plus faible turbidité, autour de 150 NTU, traduisant une charge moindre. Cela est dû au fait que cette étape vise principalement la neutralisation de la chaux et la préparation du derme, avec moins de matières organiques en suspension. Ces résultats indiquent que la turbidité des effluents varie selon la nature chimique et les réactions impliquées dans chaque bain. Le bain de tannage, riche en agents chimiques (sels métalliques, tanins, matières organiques non fixées), génère les eaux les plus chargées en MES.

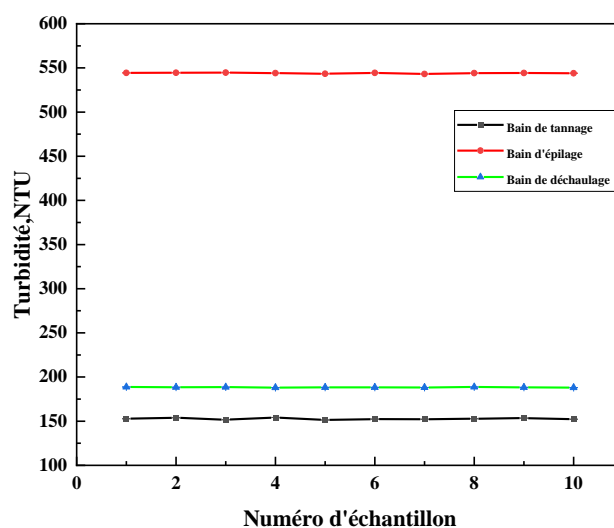


Figure III. 6. Diagramme du suivi de la turbidité à 20 C° dans les eaux résiduelles des bains de tannage, d'épilage, déchaulage, unité Batna.

III.3.4. Analyse des Cations et des Anions

III.3.4.1. Analyse des cations

III.3.4.1.1. Analyse du Chrome III

L'analyse de la concentration en chrome total (Figure III.7) révèle une pollution particulièrement élevée des eaux résiduelles, avec des valeurs comprises entre 2019,2 et 4488,46 mg/L. Ces niveaux dépassent très largement la limite réglementaire de 3 mg/L [88], en raison de l'utilisation massive de sels de chrome dans le procédé de tannage. Bien que le chrome trivalent (Cr(III)) soit généralement moins toxique que le chrome hexavalent (Cr(VI)), des concentrations aussi élevées peuvent néanmoins entraîner des effets écotoxicologiques notables. En effet, le Cr(III) peut s'accumuler dans les tissus biologiques, perturber les fonctions enzymatiques et métaboliques des organismes aquatiques et favoriser la bioaccumulation dans la chaîne alimentaire.

Le rejet de ces effluents dans l'Oued El Gourzi, principal exutoire des eaux industrielles de la wilaya de Batna, accentue le risque d'oxydation du Cr(III) en Cr(VI), une forme hautement toxique, mobile et cancérigène [89].

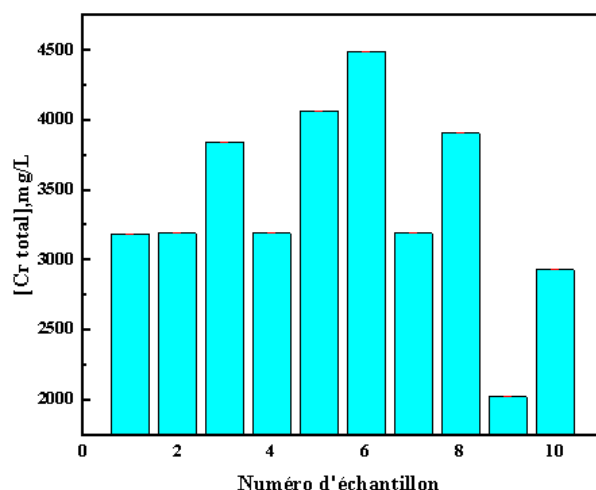


Figure III. 7. Histogramme du suivi de la concentration du chrome dans les eaux résiduelles du bain de tannage, unité Batna

III.3.4.1.2. Analyse du calcium

La figure.III.8 illustre les concentrations de calcium dans les effluents du bain d'épilage et déchaulage. On y observe une teneur moyenne en calcium de 2838 mg/L et 900 mg/L respectivement. Les teneurs en calcium élevées s'expliquent par l'emploi de la chaux ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) comme réactif principal avec le sulfure de sodium au cours de processus d'épilage, et la récupération de l'excès de calcium fixé sur la peau au cours du processus de déchaulage.

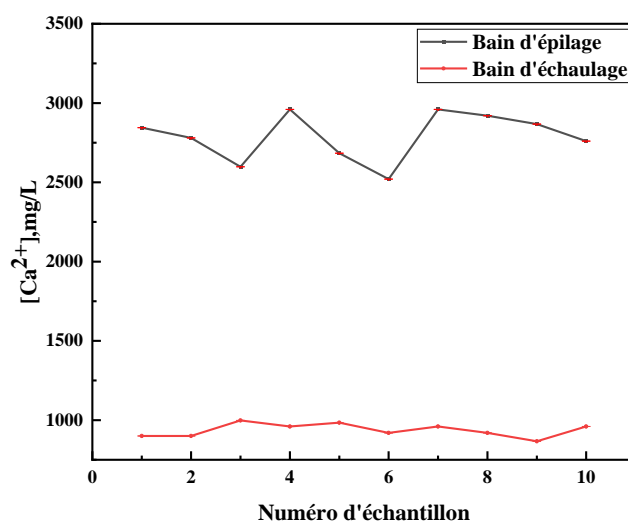


Figure III. 8. Diagramme du suivi de la concentration de calcium dans les eaux résiduelles d'épilage et de déchaulage, unité Batna.

III.3.4.1.3. Analyse de l'ammonium

La figure III.9 illustre l'évolution des concentrations de l'ion ammonium (NH_4^+) dans le bain de décaulage. Les valeurs mesurées varient entre 964 et 992 mg/L, soit des concentrations largement supérieures à la valeur limite recommandée par les normes environnementales (80 mg/L). Cette forte teneur en ammonium résulte essentiellement de l'emploi de sels d'ammonium, notamment le chlorure d'ammonium (NH_4Cl), couramment utilisé comme agent de décaulage afin de neutraliser la chaux résiduelle ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) et de favoriser la redescente du pH du bain. Une partie de l'ammoniac (NH_3) formé se dissout ensuite dans l'eau, générant l'ion ammonium (NH_4^+). Toutefois, une telle teneur en ammonium présente des risques environnementaux significatifs. En effet, un excès de NH_4^+ peut s'avérer toxique pour la faune aquatique et perturber les processus biologiques de traitement des eaux usées.

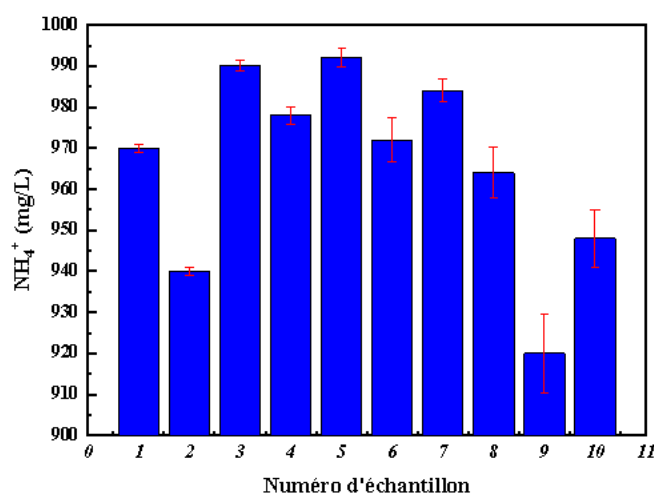


Figure III. 9.Histogramme du suivi de la concentration de l'ammonium dans les eaux résiduaires dans le bain de décaulage, unité Batna.

III.3.4.2. Analyse des anions

III.3.4.2.1. Analyse des chlorures

La figure III.10 présente la variation des concentrations en ions chlorure dans les effluents issus des bains d'épilage et de tannage. Les teneurs mesurées oscillent entre 2396,25 et 3727,5 mg/L pour les eaux d'épilage, et entre 3727,5 et 4171,25 mg/L pour les eaux de tannage.

Ces concentrations particulièrement élevées témoignent d'une charge saline importante dans les effluents de tannerie, principalement due à l'usage intensif de sels sous forme de chlorures au cours des différentes étapes du procédé, notamment lors de la conservation des peaux et du

tannage. La forte teneur en chlorures contribue à l'élévation de la conductivité électrique des eaux, traduisant ainsi une haute charge ionique.

Sur le plan environnemental, de telles concentrations peuvent perturber les procédés biologiques d'épuration en inhibant l'activité des micro-organismes, et provoquer une salinisation progressive du milieu récepteur. Cette salinisation peut compromettre la qualité des sols et des eaux superficielles, réduisant leur potentiel d'usage agricole et écologique.

Ces résultats mettent en évidence la nécessité de la mise en place d'un prétraitement adapté, notamment de type physico-chimique, avant tout rejet ou recyclage des effluents, afin de limiter l'impact des chlorures sur l'environnement et d'assurer la conformité des rejets aux exigences réglementaires.

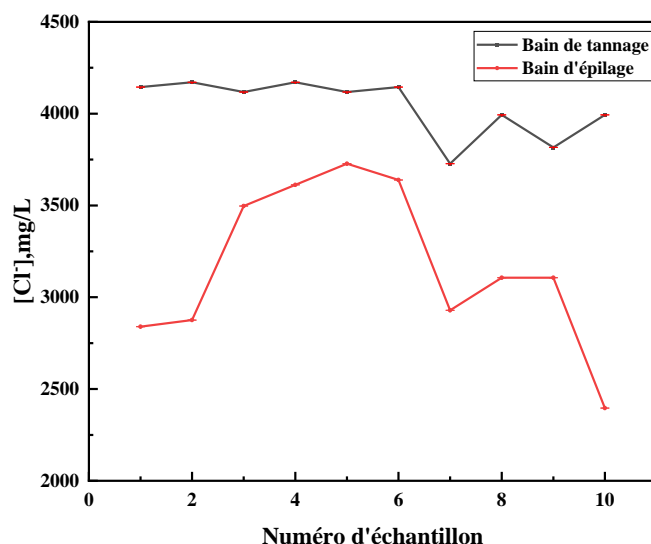


Figure III. 10. Diagramme du suivi de la concentration des chlorures dans les eaux résiduaire d'épilage et de tannage, unité Batna.

III.3.4.2.2. Analyse des sulfures

La figure III.11 illustre la variation de la concentration en ions sulfures (S^{2-}) dans les effluents issus du bain d'épilage. Les valeurs obtenues varient entre 1100 et 1600 mg/L, traduisant une présence significative de composés soufrés dans ces eaux résiduaire.

Ces concentrations élevées s'expliquent par l'utilisation massive de sulfure de sodium (Na_2S) et d'hydrosulfite de sodium ($NaHS$) lors de l'étape d'épilage, destinée à éliminer les poils et les

kératines de la peau brute. Ces réactifs génèrent d'importantes quantités de sulfures solubles qui se retrouvent dans les effluents finaux.

Sur le plan environnemental, la présence de sulfures à de telles teneurs constitue un risque majeur de pollution, car ces composés sont susceptibles de se transformer en sulfures d'hydrogène (H_2S) sous certaines conditions de pH et de température. Le H_2S est un gaz hautement toxique et malodorant, pouvant provoquer des nuisances olfactives, des effets corrosifs sur les infrastructures et une toxicité aiguë pour les organismes aquatiques [90]. Lorsque ces effluents sont rejetés, leur dilution et leur neutralisation progressives dans l'environnement entraînent l'émission de H_2S dans l'atmosphère. C'est ce gaz qui est responsable des odeurs persistantes et désagréables[91].

De plus, les sulfures interfèrent négativement avec les procédés biologiques de traitement en inhibant la respiration des microorganismes et en précipitant certains métaux lourds sous forme de sulfures métalliques insolubles, compliquant ainsi le traitement des boues.

Ces résultats confirment la nécessité d'un traitement spécifique des effluents d'épilage.

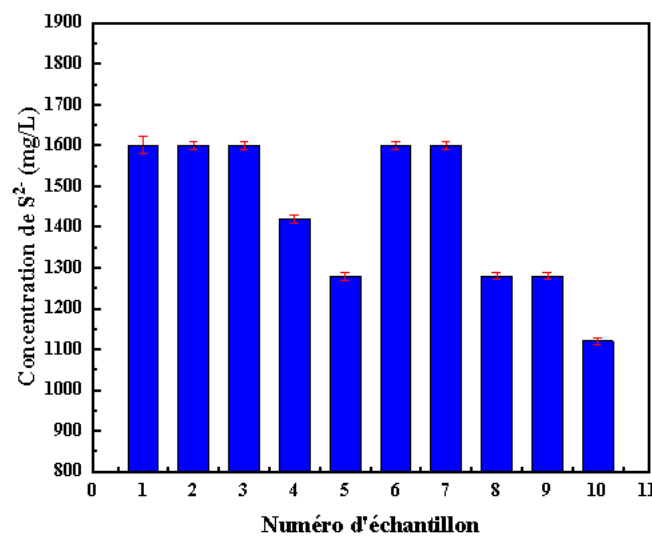


Figure III. 11. Histogramme du suivi de la concentration des sulfures dans les eaux résiduelles d'épilage, unité Batna

III.3.4.2.3. Analyse des sulfates

La Figure III.12 illustre l'évolution des concentrations en ions sulfates (SO_4^{2-}) mesurées dans les eaux résiduaires issues du bain de tannage. Les valeurs enregistrées varient entre environ 1000 mg/L et 8000 mg/L, traduisant des fluctuations notables selon les échantillons analysés.

Les concentrations les plus élevées (supérieures à 5000 mg/L) témoignent d'une forte charge en composés sulfurés, résultant principalement de l'utilisation de sels de chrome basiques et d'autres produits chimiques contenant des sulfates employés durant les opérations de tannage et de fixation du cuir. Ces composés, indispensables à la stabilisation du collagène, contribuent toutefois à accroître la teneur globale en sulfates des effluents.

Les valeurs plus faibles observées pour certains échantillons peuvent s'expliquer par des phénomènes de dilution liés aux rinçages successifs, par la consommation partielle des sulfates au cours des réactions chimiques, ou encore par des variations dans la formulation et la concentration des bains de tannage.

Les concentrations mesurées dépassent largement la valeur limite réglementaire (souvent fixée à 400 mg/L pour les effluents industriels). Une telle teneur élevée en sulfates est susceptible d'entraîner divers effets néfastes : salinisation du milieu récepteur, perturbation de l'équilibre biologique des écosystèmes aquatiques et corrosion des canalisations et des infrastructures de traitement.

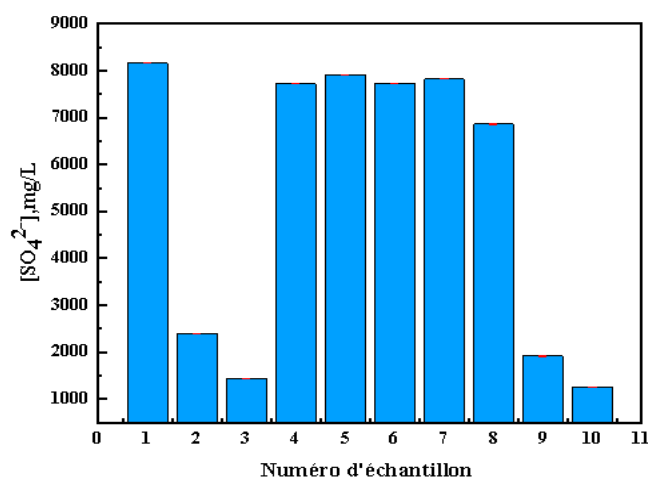


Figure III. 12. Histogramme du suivi de la concentration de sulfate dans les eaux résiduaires du bain de tannage, unité Batna.

III.3.5. Critère de la pollution organique

III.3.5.1. Analyse de la demande chimique en oxygène (DCO)

La figure III.13 illustre les variations des concentrations de la demande chimique en oxygène (DCO) mesurées dans les différents bains du procédé de traitement du cuir. Les teneurs observées se situent entre 10 422 et 43 747 mg/L pour le bain d'épilage, entre 5 308 et 37 372 mg/L pour le bain de tannage, entre 2 840 et 2 976 mg/L pour le bain de déchaulage, et entre 4 272 et 4 545 mg/L pour le bain de teinture. Ces valeurs dépassent largement la limite réglementaire fixée à 1 000 mg/L, indiquant une forte charge organique dans les effluents issus de l'ensemble des étapes du procédé.

La DCO représente la quantité d'oxygène nécessaire à l'oxydation chimique de la matière organique contenue dans l'eau. Des valeurs élevées traduisent donc une forte présence de composés organiques oxydables, tels que les graisses, protéines, agents tensioactifs, colorants et résidus de produits chimiques de traitement. Dans le cas du bain d'épilage, les valeurs particulièrement importantes s'expliquent par la présence de kératine, de poils et de matières organiques dissoutes, libérées au cours du traitement des peaux. Le bain de tannage, quant à lui, contient de nombreux agents tannants et matières organiques complexes, responsables de la DCO élevée observée.

Le rejet d'effluents à DCO élevée dans le milieu récepteur entraîne une consommation excessive de l'oxygène dissous, indispensable à la vie aquatique. Cette diminution de la teneur en oxygène peut provoquer une asphyxie de la faune aquatique et favoriser le développement d'algues et de micro-organismes, conduisant au phénomène d'eutrophisation. Par ailleurs, une DCO élevée complique le traitement biologique des eaux usées, car la charge organique dépasse souvent la capacité d'oxydation des microorganismes épurateurs.

Ainsi, la réduction de la DCO dans les effluents du tannage constitue un enjeu environnemental majeur. Elle peut être envisagée par la mise en œuvre de procédés de prétraitement (décantation, flottation, coagulation-floculation), le recyclage partiel des bains, ou encore par l'adoption de procédés de tannage plus propres limitant la quantité de matière organique résiduelle.

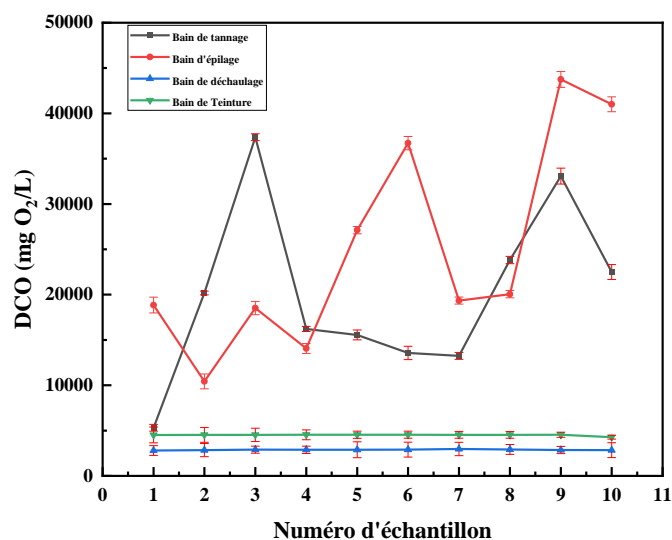


Figure III. 13. Diagramme du suivi de la demande chimique en oxygène dans les eaux résiduaire de tannage, d'épilage, déchaulage et colorant de la tannerie, unité Batna.

III.3.5.2. Analyse de la demande biochimique en oxygène (DBO5)

La figure II.14 illustre les valeurs de la demande biologique en oxygène sur cinq jours (DBO5) mesurées dans les différents bains du procédé de tannerie. Les résultats montrent des concentrations comprises entre 1 275 et 1 330 mg O₂/L pour le bain d'épilage, 530 à 570 mg O₂/L pour le bain de tannage, et 60 à 70 mg O₂/L pour le bain de déchaulage. Ces valeurs mettent en évidence une variabilité significative de la charge organique biodégradable selon les étapes du procédé. Dans le secteur de la tannerie, il est généralement admis qu'environ 75 % de la pollution organique totale, exprimée en termes de DBO5 ou de DCO, provient des opérations réalisées dans les ateliers de rivière (épilage, déchaulage, tannage). Parmi celles-ci, l'étape d'épilage constitue la principale source de pollution, en raison de la dégradation des composés kératiniques et de la libération de matières azotées provenant des poils et de l'épiderme.

Dans les trois bains étudiés, on observe une différence significative entre les valeurs de la DCO et de la DBO5. Cette divergence traduit la présence d'une fraction importante de matière organique non biodégradable ou difficilement dégradable par voie biologique.

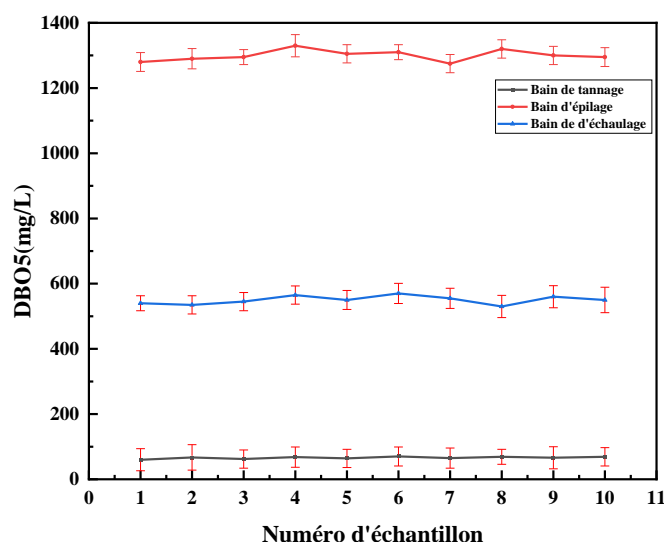


Figure III. 14. Diagramme du suivi de la demande biochimique en oxygène dans les eaux résiduaires d'épilage, de déchaulage et de tannage, unité Batna

III.3.5.3. Calcul du rapport DCO/DBO5

Dans cette section, le rapport DCO/DBO5 sera déterminé afin d'analyser et d'apprécier la biodégradabilité (coefficient K) de la charge organique présente dans les effluents issus de l'étape d'épilage, déchaulage, et de tannage.

Tableau III. 3. Résultats du coefficient K obtenus pour les divers échantillons analysés de bain d'épilage

N° d'échantillon	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
K	1280	1290	1295	1330	1305	1310	1275	1320	1300	1295

Tableau III. 4. Résultats du coefficient K obtenus pour les divers échantillons analysés de bain de déchaulage

N° d'échantillon	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
K	5,19	5,33	5,31	5,10	5,25	5,09	5,36	5,51	5,11	5,16

Tableau III. 5. Résultats du coefficient K obtenus pour les divers échantillons analysés de bain de tannage

N° d'échantillon	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
K	88,48	301,25	602,78	238,48	243,06	193,89	203,72	345,21	501,14	326,05

D'après les résultats des tableaux (III.3) (III.4) et (III.5), Les Résultats de K indiquent la non-biodégradabilité des eaux résiduelles du bain d'épilage, déchaulage et tannage.

La faible biodégradabilité peut être attribuée à plusieurs facteurs physico-chimiques, notamment au pH élevé de certains bains et à la forte teneur en sels dissous.

En effet, un pH alcalin tend à inhiber l'activité des microorganismes responsables de la dégradation biologique, réduisant ainsi la DBO5 mesurée. Par ailleurs, la salinité élevée augmente la pression osmotique du milieu, ce qui limite également la croissance et l'efficacité des bactéries aérobies. Ces conditions défavorables expliquent la faible biodégradabilité apparente de certains effluents, en dépit de leur forte charge organique totale, reflétée par les valeurs élevées de DCO.

III.4. Analyse du colorant

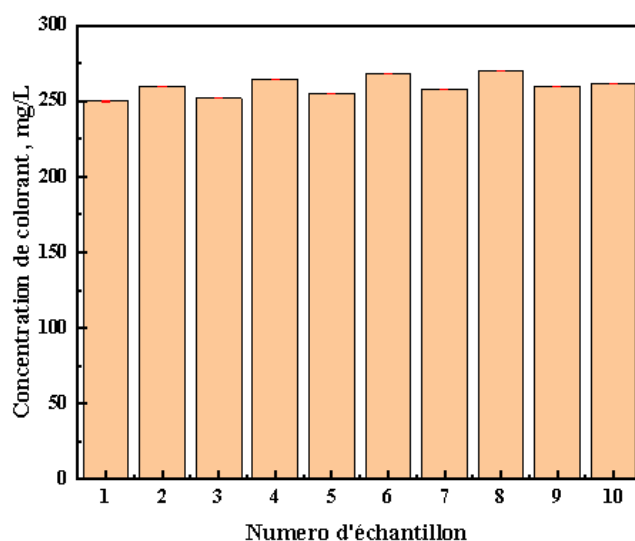


Figure III. 15. Histogramme du suivi de la concentration de colorant dans les eaux résiduelles de bain de colorant de la tannerie, unité Batna.

La figure III.15 illustre l'évolution des concentrations en colorant mesurées dans le bain de teinture, dont les valeurs varient entre 250 et 270 mg/L. Ces teneurs dépassent largement la valeur limite fixée par les normes environnementales, généralement de l'ordre de 1 à 5 mg/L selon la nature du colorant et le mode de rejet. Ces résultats mettent en évidence une forte charge colorée dans les effluents issus de l'étape de teinture, caractéristique des rejets de l'industrie du cuir.

Les colorants utilisés dans la tannerie, qu'ils soient d'origine synthétique, sont souvent complexes, stables et faiblement biodégradables. Leur structure aromatique et leurs groupements fonctionnels ($-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$) leur confèrent une forte résistance à la lumière, à la chaleur et aux agents oxydants, ce qui complique considérablement leur élimination lors du traitement des effluents.

Les rejets de colorants dans l'environnement posent des problèmes écologiques et sanitaires majeurs. Même à faible concentration, ils réduisent la transparence de l'eau, limitent la pénétration de la lumière solaire et perturbent ainsi la photosynthèse des organismes aquatiques. Certains colorants peuvent également subir des transformations chimiques, donnant lieu à des sous-produits toxiques ou cancérigènes, tels que les amines aromatiques. De plus, la toxicité chronique de certains composés colorés affecte la croissance, la reproduction et la survie des microorganismes aquatiques.

III.5. Résumé des résultats obtenus

Tableau III. 6.. Résultats moyens des bains de dépilage, déchaulage, tannage et de teinture, Unité de Batna.

Paramètre	Bain d'épilage	Bain de déchaulage	Bain de tannage	Bain de teinture
Température, °C	16,05	27,05	31,45	50,39
pH	12,22	7,3	3,69	8,1
Conductivité, mS	13,82	15,4	58,26	28,4
Turbidité, NTU	544,03	188,4	152,7	-
Calcium mg/L	2838	900	-	-
Chrome total , mg/L	-	-	3187,37	-

Chlorure, mg/L	2840		4118	-
Sulfure, mg/L	1911,1	-	-	-
Sulfate, mg/L	-	-	5323,2	-
Ion ammonium, mg/L	-	980	-	-
DCO, mg O ₂ /L	12339,38	2880	19660.14	4530,54
DBO ₅ , mg O ₂ /L	1300	550	66	-
Colorant mg/L	-	-	-	210.31

Conclusion

L'industrie du cuir est caractérisée par une consommation importante d'eau et de produits chimiques. Les rejets non traités des bains de dépilage et de tannage dans l'oued Elgourzi constituent une menace environnementale notable. Les résultats obtenus au cours de cette étude ont mis en évidence la présence significative de substances toxiques telles que les sulfures, l'ammonium et le chrome, ainsi qu'une teneur particulièrement élevée en matière organique dans les différents bains du procédé de tannerie. Ces caractéristiques traduisent une charge polluante importante et soulignent la complexité chimique des effluents générés par les opérations de traitement du cuir.

Par ailleurs, la forte salinité des bains et le rapport DCO/DBO₅ élevé observé confirment la faible biodégradabilité de ces effluents. Ces conditions physico-chimiques défavorables compromettent la performance des procédés de traitement biologique conventionnels et exercent une pression considérable sur le fonctionnement des stations d'épuration existantes.

Les données recueillies dans le cadre de ce travail constituent donc une base scientifique essentielle pour l'évaluation, l'optimisation et le choix de technologies de traitement adaptées.

CHAPITRE IV

Élaboration du nano-ZnS : synthèse et photo-dégradation du colorant rouge 88

Introduction

L'industrie de la tannerie compte parmi les principales sources de pollution industrielle[92], en raison du rejet de grands volumes d'eaux usées contenant surtout des colorants organiques et divers produits chimiques [93]. Ces polluants altèrent non seulement l'aspect esthétique des cours d'eau, mais réduisent la pénétration de la lumière solaire, perturbant ainsi la photosynthèse et entraînant d'importants déséquilibres écologiques. Les colorants et leurs produits de dégradation présentent généralement des propriétés toxiques [94], mutagènes, voire cancérigènes, ce qui soulève des préoccupations majeures en matière de santé et d'environnement[95].

Face à ces enjeux environnementaux, il est devenu impératif de développer des technologies de traitement des eaux usées plus efficaces, écologiques et durables [96]. Parmi les approches émergentes, la photocatalyse apparaît comme une solution prometteuse [97]. Ce procédé repose sur l'utilisation d'un photocatalyseur capable, sous l'effet de la lumière, de générer des espèces réactives telles que les radicaux hydroxyles ($\bullet\text{OH}$), qui dégradent les molécules organiques complexes en composés simples et non toxiques.

Dans ce contexte, les nanomatériaux attirent une attention croissante grâce à leurs propriétés physico-chimiques exceptionnelles [98], ouvrant la voie à de nombreuses applications environnementales et technologiques. Parmi eux, les nanoparticules de sulfure de zinc (ZnS - NP) se distinguent par leurs caractéristiques semi-conductrices remarquables [99], notamment une large bande interdite (3,2–4,4 eV), une forte énergie de liaison excitonique (40 meV) et un petit rayon de Bohr, qui en font des photocatalyseurs efficaces.

La présente étude porte sur la synthèse, la caractérisation et l'évaluation de la performance photocatalytique de nanoparticules de ZnS (ZnS -NP) préparées à partir des rejets de l'industrie de la tannerie, ainsi que sur leur application pour la décoloration des bains de teintures riches en colorant rouge issus de cette industrie. La synthèse a été réalisée par co-précipitation chimique, suivie d'une calcination à différentes températures (250, 350 et 450 °C), désignées respectivement ZnS-NP avant calcination, ZnS₂₅₀, ZnS₃₅₀ et ZnS₄₅₀. Les échantillons obtenus ont été caractérisés à l'aide de la diffraction des rayons X (DRX) et de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) afin d'analyser leurs propriétés structurales et chimiques.

IV.1. Matériels et méthodes

La synthèse des nanoparticules de ZnS a été réalisée en trois étapes expérimentales :

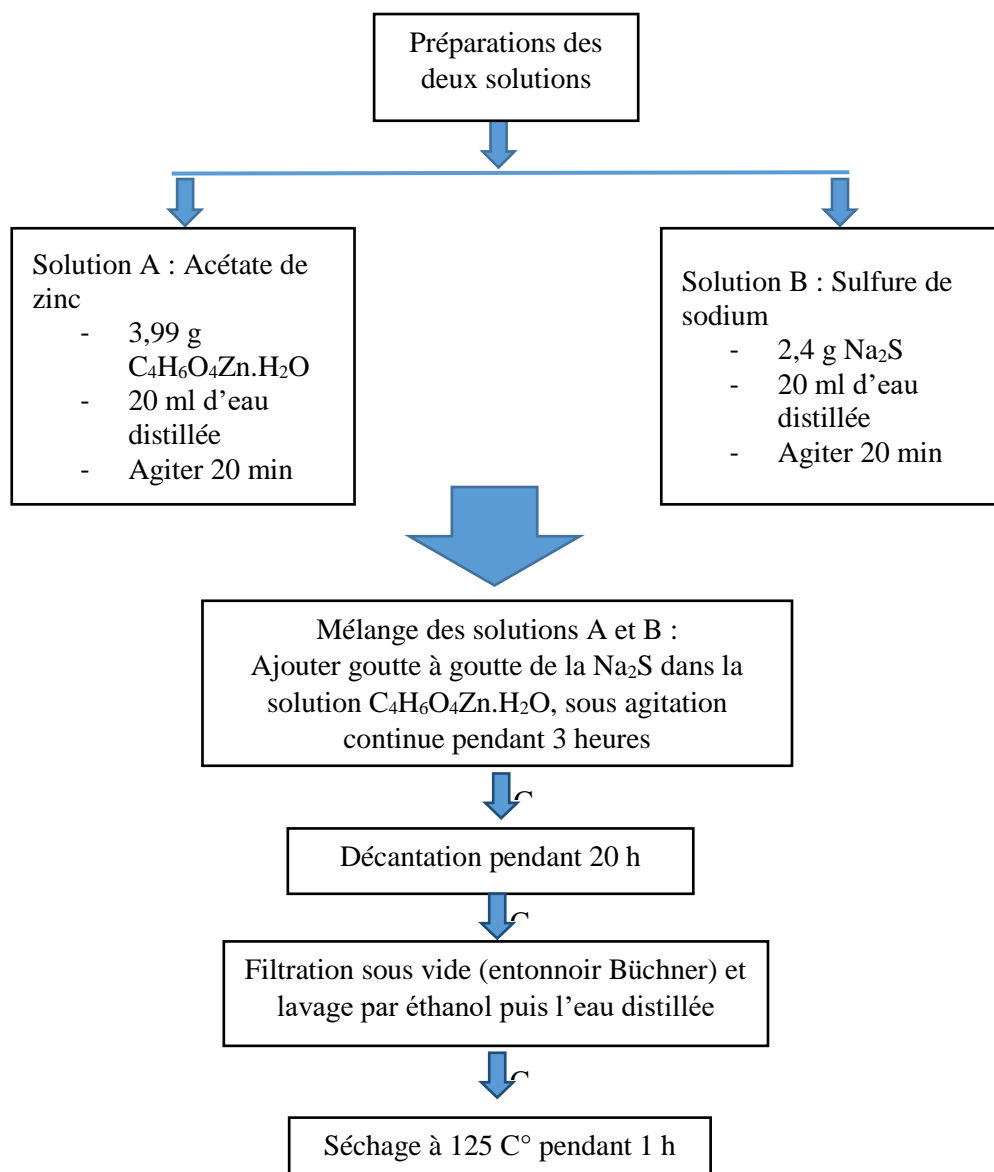
IV.1.1. Préparation de nanoparticules

Préparation de la boue

La boue de sulfure de zinc (ZnS) a été préparée à partir de deux types de solutions : une solution synthétique et une solution réelle.

Utilisant une solution synthétique

Les étapes de préparation comme suite :



Les différentes étapes de préparation sont présentées dans la figure ci-dessous :

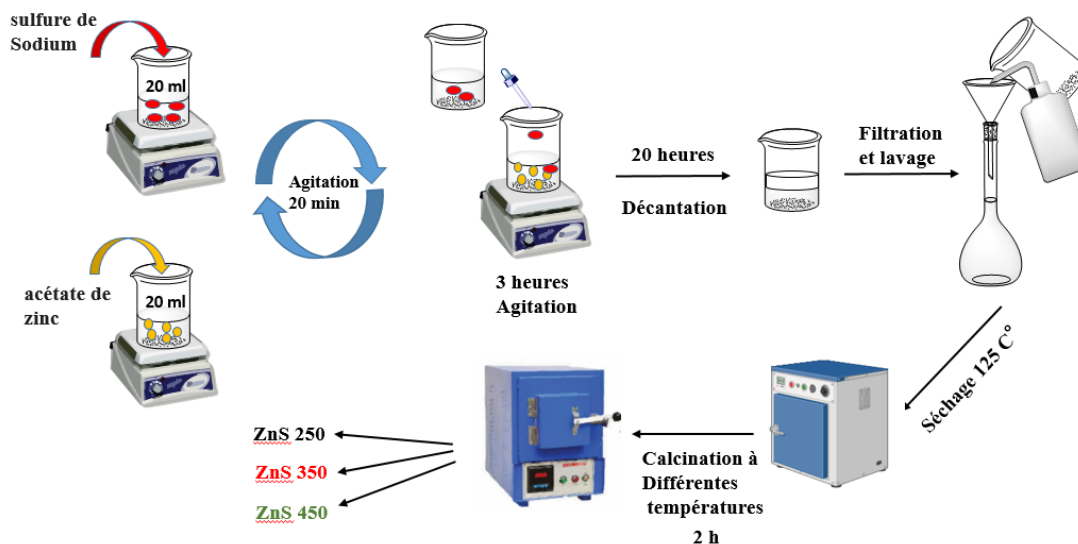


Figure IV. 1. Schéma des étapes de nanoparticule ZnS-NP

Utilisant des solutions réelles du bain d'épilage de la tannerie

Pour les solutions réelles, les étapes de préparation du nanoparticule ZnS-NP à partir du bain d'épilage sont identiques à celles utilisées pour la solution synthétique, à la différence que le sulfure de sodium est remplacé par le bain d'épilage, lequel contient du sulfure.

IV.1.2. Le colorant Rouge acide 88

Le Rouge acide 88 (Acid Red 88) est un colorant azoïque appartenant à la famille des colorants acides solubles dans l'eau. Il est largement utilisé dans l'industrie du cuir, de la laine et de la soie en raison de sa bonne affinité pour les fibres protéiques et de sa teinte rouge intense et brillante.

Tableau IV. 1. Caractéristiques physico-chimiques du colorant Rouge Acide 88

Nom usuel	Rouge Acide 88
Synonyme	Roccelline, Rouge rapide A, Fast Red A
Formule chimique	C ₂₀ H ₁₃ N ₂ NaO ₄ S
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	400,38
Solubilité dans l'eau	Elevée
Indice de couleur I.C	15620
λ _{max} (nm)	500
pKa	Correspond à la dissociation du groupement hydroxyle naphthalénique

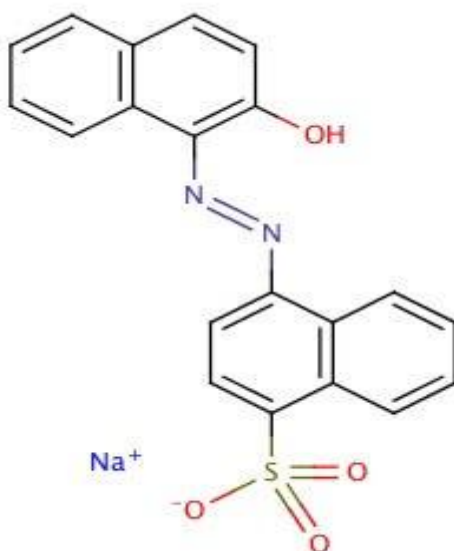


Figure IV. 2. Formule chimique du colorant Acide Rouge 88

IV.2. Résultats et discussion

IV.2.1. Spectre d'absorption et détermination de λ_{max} du colorant Rouge acide 88

La figure IV.2, illustre le spectre d'absorption (dans le visible) d'une solution de colorant rouge à trois concentrations distinctes : 20, 30 et 40 mg/L. Cette analyse spectrophotométrique est essentielle pour plusieurs raisons :

- 1- Détermination de la longueur d'onde maximale (λ_{max}) : Le spectre permet de localiser la longueur d'onde à laquelle l'absorbance est la plus élevée. Cette valeur de λ_{max} est le point de référence pour le suivi quantitatif de la décoloration du colorant au cours du

processus photocatalytique. En mesurant l'absorbance à cette longueur d'onde spécifique en fonction du temps, on peut déterminer l'efficacité de la dégradation.

- 2- Vérification de la loi de Beer-Lambert : Les courbes obtenues démontrent également la linéarité de la relation entre l'absorbance et la concentration pour le colorant.

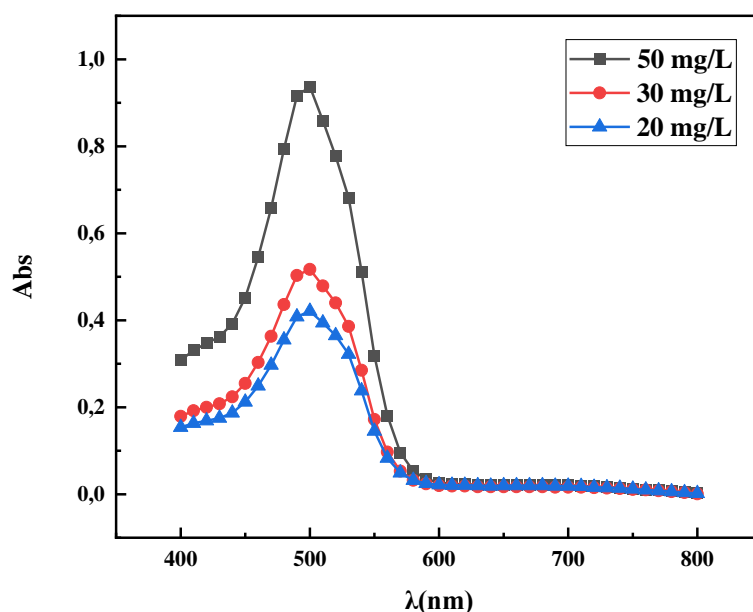


Figure IV. 3. Spectre d'absorption du colorant rouge acide 88 (dans le visible)

La longueur d'onde maximale d'absorption (λ_{\max}), déterminée à partir du spectre d'absorption du colorant, est de 500 nm. Cette valeur a été choisie comme λ_{\max} pour l'ensemble des analyses spectrophotométriques, garantissant ainsi un suivi précis de la dégradation du colorant.

IV.2.2. La courbe d'étalonnage du rouge acide 88

Après avoir identifié la longueur d'onde correspondant au maximum d'absorption ($\lambda_{\max} = 500$ nm), des solutions de colorant rouge de concentrations connues ont été préparées afin de tracer la courbe d'étalonnage. La courbe d'étalonnage obtenue (Figure. IV.4) illustre la relation linéaire entre l'absorbance et la concentration, en accord avec la loi de Beer-Lambert.

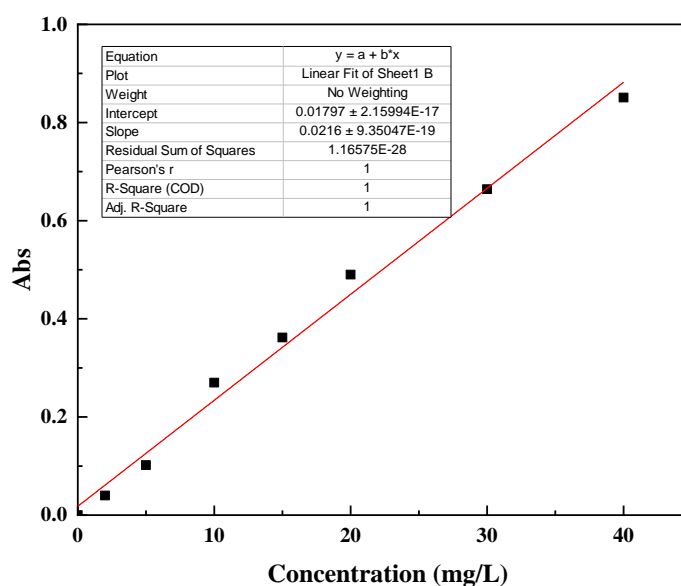


Figure IV. 4. Courbe d'étalonnage de colorant Basic rouge acide 88

IV.2.3. Caractérisation du ZnS-NP

IV.2.3.1. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est une technique analytique efficace pour l'identification des groupes fonctionnels d'un composé et l'analyse de son organisation moléculaire [97].

Les deux spectres (a, b) montrent des courbes de transmittance en fonction du nombre d'onde (cm^{-1}), pour différents traitements thermiques (sans calcination, 250 °C, 350 °C, 450 °C). On observe des bandes caractéristiques de la formation de ZnS mais aussi la différence apportée par la source du sulfure.

Pour ZnS-NP synthétique (a)

- Les spectres FTIR des nanoparticules de ZnS sont présentés dans la figure IV.5. a. Des pics distincts sont observés aux nombres d'ondes 634–635 cm^{-1} et à 1114–1141 cm^{-1} après calcination, correspondant aux vibrations du mode Zn–S, confirmant la formation de sulfure de zinc.
- En l'absence de calcination, on distingue des bandes supplémentaires dans la zone 3400–3500 cm^{-1} (O–H), indiquant la présence d'humidité ou de groupements hydroxyles.

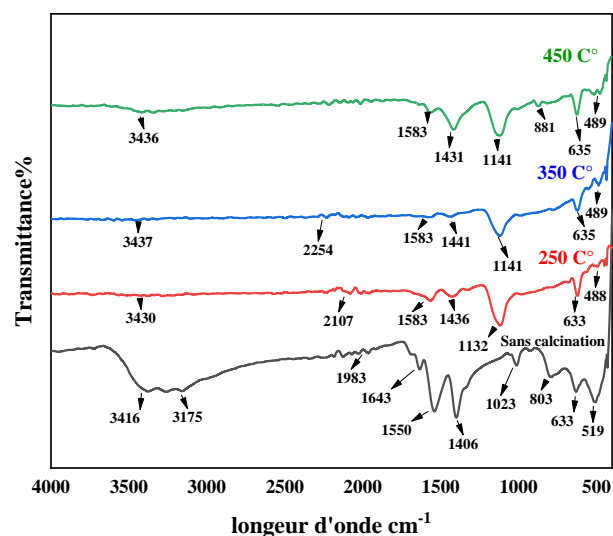
- L'intensité des bandes Zn-S augmente avec la température de calcination, ce qui suggère une cristallisation croissante et la réduction des impuretés organiques et hydroxyles.

ZnS-NP bain d'épilage (b)

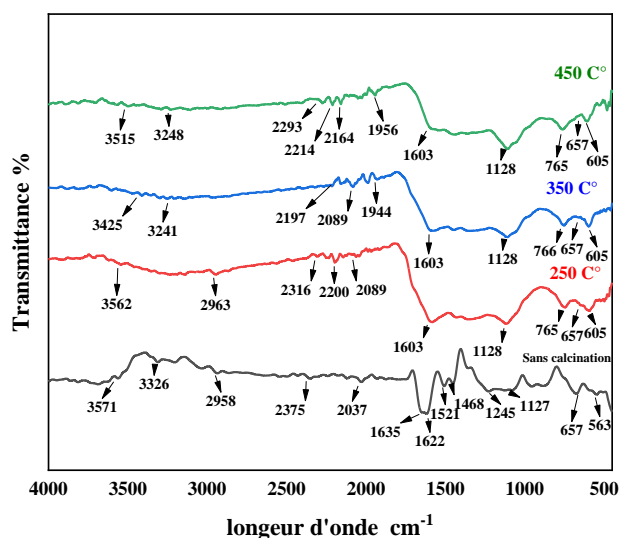
- Les spectres dans la figure (b) montrent des bandes similaires à celles du matériau synthétique (surtout vers $605\text{--}635\text{ cm}^{-1}$ pour Zn-S), mais ils présentent aussi des bandes supplémentaires, parfois plus visibles, dans les zones $1400\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ et $2300\text{--}2400\text{ cm}^{-1}$.
- Ces pics supplémentaires traduisent la présence de composés résiduels du bain d'épilage, tels que des carbonates, nitrates ou restes organiques.
- L'augmentation de la température élimine progressivement ces impuretés. Le pic Zn-S reste identifiable, validant la formation principale du ZnS même à partir de cette source complexe.

Conclusion comparative

- Les deux types de ZnS présentent le pic fondamental du mode d'élongation Zn-S après calcination, signe de succès de la synthèse.
- Les ZnS issus du bain d'épilage montrent toutefois plus de pics de contaminants, reflétant la matrice initiale plus complexe.
- Un traitement thermique élevé est nécessaire pour se rapprocher de la pureté du ZnS synthétique.



(a)



(b)

Figure IV. 5. Spectre FTIR nanoparticule : a) pour ZnS-NP synthétique, b) pour ZnS-NP Bain d'épilage

IV.2.3.2. Analyse par Diffraction des Rayons X (DRX)

Les diffractogrammes DRX des nanoparticules de ZnS synthétisées à partir de la solution synthétique et de la solution du bain d'épilation sont présentés dans la Fig. IV.6. Pour les échantillons issus de la solution synthétique, des pics bien définis apparaissent vers $20 \approx 28^\circ$, 47° et 56° , correspondant respectivement aux plans (111), (220) et (311) du ZnS cubique. Ces

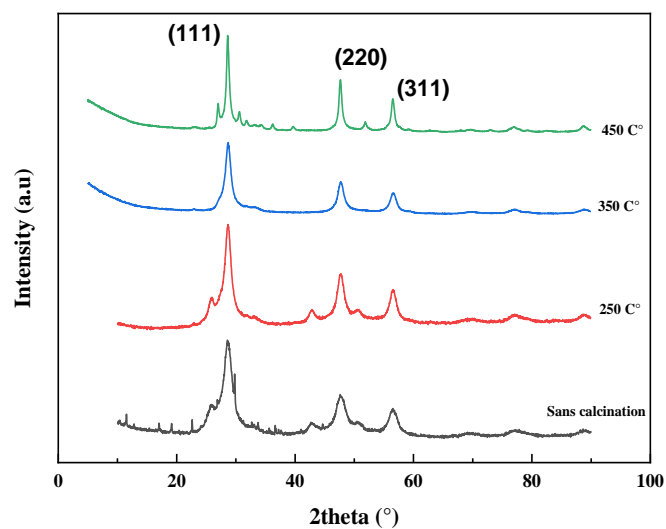
réflexions concordent avec la carte JCPDS n° 05-0566, confirmant la formation de la phase sphalérite avec un paramètre de maille proche de $a \approx 5,40 \text{ \AA}$. L'augmentation de la température de traitement de $250 \text{ }^\circ\text{C}$ à $450 \text{ }^\circ\text{C}$ entraîne un affinement des pics et une augmentation de leur intensité, traduisant une amélioration de la cristallinité ainsi qu'une croissance notable de la taille des cristallites. La taille moyenne calculée à partir de l'équation de Scherrer montre en effet une évolution progressive : elle passe d'environ $5\text{--}10 \text{ nm}$ à $250 \text{ }^\circ\text{C}$ à près de $20\text{--}40 \text{ nm}$ à $450 \text{ }^\circ\text{C}$, confirmant que l'élévation de la température favorise un meilleur ordre cristallin et une croissance plus marquée des grains [97]. Ces résultats montrent que les nanoparticules de ZnS ont été synthétisées avec succès par la méthode de précipitation chimique.

En revanche, les échantillons préparés à partir du bain d'épilation présentent des pics plus larges et un fond amorphe plus prononcé, notamment aux basses températures. Bien que les pics caractéristiques du ZnS puissent être identifiés, leur faible netteté reflète la présence de résidus organiques et ioniques provenant du bain, lesquels entravent la cristallisation complète du matériau. La cristallinité s'améliore avec l'augmentation de la température, mais reste inférieure à celle obtenue avec la solution synthétique.

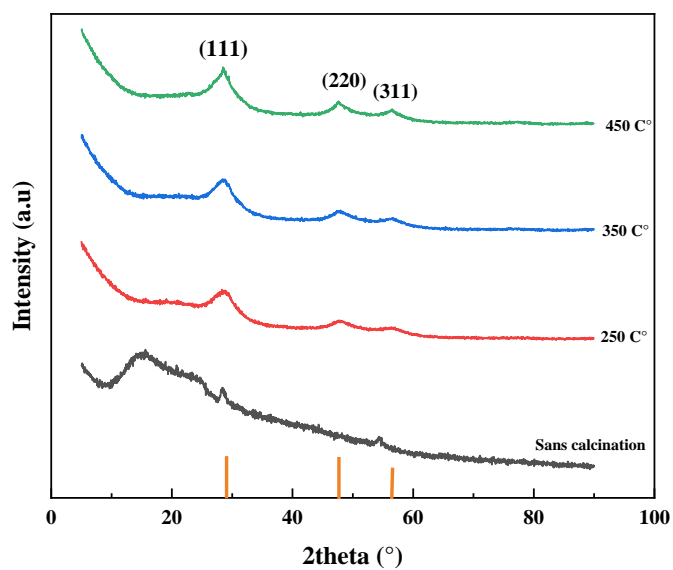
La taille moyenne des grains de ZnS a été calculée à l'aide de l'équation de Scherrer [100]:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

où D représente la taille moyenne des cristallites, K est le facteur de forme ($\approx 0,9$), λ est la longueur d'onde du rayonnement Cu K α ($1,5406 \text{ \AA}$), β est la largeur à mi-hauteur (FWHM) du pic de diffraction, et θ est l'angle de Bragg. Les résultats montrent que la taille des cristallites augmente avec la température, passant de quelques nanomètres à $250 \text{ }^\circ\text{C}$ à plusieurs dizaines de nanomètres à $450 \text{ }^\circ\text{C}$, les échantillons issus de la solution synthétique présentant systématiquement des cristallites plus grands et mieux définis.



(a)



(b)

Figure IV. 6. Diffractogrammes des Rayons X de nanoparticule : a) pour ZnS-NP synthétique, b) pour ZnS-NP Bain d'épilage.

IV .3. Application de nanoparticule ZnS₄₅₀ à partir de bain épilage pour la dégradation du colorant anionique par photocatalyse

IV.3.1. Optimisation des conditions opératoires

IV.3.1.1. Influence du pH

L'influence du pH sur le rendement de dégradation du colorant rouge a été examinée dans une plage allant de pH 2 à pH 10 (pH = 2, 4, 7, 9 et 10). Les résultats obtenus dans la figure IV.6 montrent que l'effet du pH sur le rendement de dégradation photocatalytique est significatif. Sous milieu acide, généralement autour de pH 3 à 5, le rendement de dégradation est maximal à 98 %. Ce phénomène s'explique par une surface photocatalytique chargée positivement qui favorise l'attraction électrostatique des molécules de colorant anionique, ce qui augmente leur adsorption sur les nanoparticules de ZnS. Cette meilleure adsorption permet une plus grande génération d'espèces réactives comme les radicaux hydroxyles, favorisant ainsi la dégradation rapide du colorant.

À pH neutre ou basique, le rendement diminue (de 75 à 58 %), car la charge positive de la surface du photocatalyseur diminue, réduisant l'interaction avec le colorant. De plus, la formation des radicaux hydroxyles est moins efficace dans ces conditions, ce qui impacte négativement le processus de dégradation. Par conséquent, le pH optimal est acide pour maximiser le rendement, tandis que des valeurs plus élevées de pH entraînent une réduction progressive de l'efficacité photocatalytique.

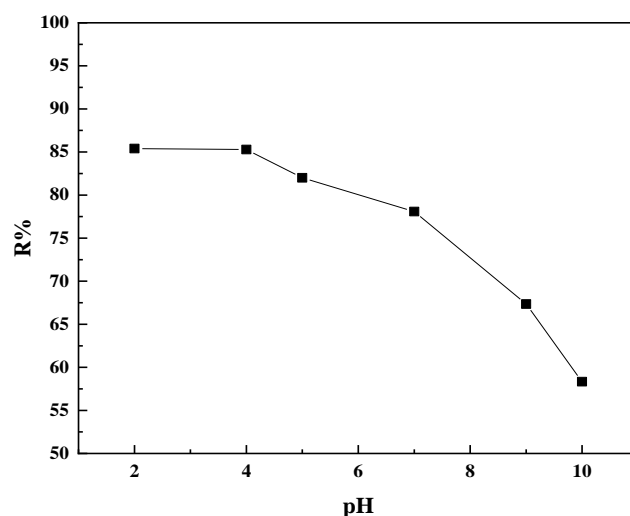


Figure IV. 7.Effet du pH sur la dégradation de rouge acide 88 (concentration initiale :20 mg/l, la dose de ZnS₄₅₀ : 1.5 mg/L, Température :25C°)

IV.4.2. Influence de la dose de nanoparticules de ZnS₄₅₀

La figure IV.7 présente l'évolution du rendement de dégradation du colorant rouge en fonction de la dose de nanoparticules de ZnS₄₅₀. Les résultats mettent en évidence une amélioration progressive de l'efficacité du procédé lorsque la quantité de ZnS₄₅₀ augmente de 0,5 à 5 mg/L. Le rendement de dégradation varie ainsi de 75,01 % à 98,42 %, indiquant que l'augmentation de la concentration en catalyseur favorise le processus photocatalytique.

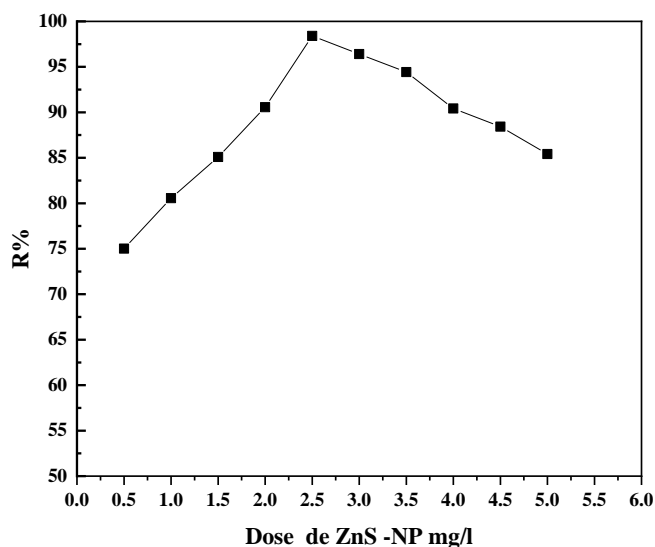


Figure IV. 8.Effet de la dose de nanoparticule sur la dégradation de rouge acide 88 (concentration initiale :20 mg/L, pH=4, Température :25C°)

L'augmentation du rendement observée avec l'accroissement de la concentration en ZnS peut être attribuée à la disponibilité accrue de la surface active pour la photocatalyse. En effet, l'ajout progressif de nanoparticules de ZnS fournit un plus grand nombre de sites catalytiques, favorisant à la fois l'adsorption du colorant et la génération de radicaux libres sous irradiation lumineuse.

Toutefois, au-delà d'une concentration de 2,5 mg/L, le rendement diminue progressivement pour des doses supérieures, indiquant que l'augmentation de la charge en ZnS ne contribue plus de manière significative à l'efficacité photocatalytique. Cette diminution peut être expliquée par plusieurs facteurs :

Saturation des sites actifs : Une fois que l'ensemble des surfaces actives est occupé, l'ajout supplémentaire de nanoparticules n'apporte plus de gain en termes de dégradation.

Agglomération des nanoparticules : À forte concentration, les particules tendent à s'agréger, réduisant ainsi la surface spécifique réellement disponible pour le processus photocatalytique

Effet d'auto-ombrage : Une concentration trop élevée peut limiter la pénétration de la lumière dans la suspension, réduisant l'activation des nanoparticules situées en profondeur.

IV.4.3. Influence du temps de contact

L'influence du temps de contact du photocatalyseur sur la dégradation du colorant rouge acide 88 a été étudiée en faisant varier le temps de contact entre 0 et 120 minutes. Les essais ont été réalisés avec une solution contenant 20 mg/L de colorant, en présence de 25 mg/L de nanoparticules de ZnS₄₅₀. Les résultats obtenus montrent que l'efficacité maximale du processus est atteinte après 90 minutes, durée jugée suffisante pour assurer une décomposition quasi complète du colorant.

Au début du traitement, la dégradation se déroule de manière relativement lente, probablement en raison d'une adsorption préalable des molécules de colorant sur la surface du ZnS₄₅₀. Par la suite, l'activation progressive des nanoparticules sous irradiation lumineuse intensifie la photocatalyse, accélérant ainsi la dégradation du colorant. Au-delà de 90 minutes, aucune amélioration notable n'est observée, ce qui suggère l'atteinte d'un état de plateau. Cette limitation pourrait être liée à la saturation de la surface active du catalyseur ou à une stabilisation du système, où le colorant est déjà largement dégradé.

Ces résultats indiquent que 90 minutes constituent le temps optimal pour obtenir une dégradation complète, tandis qu'un temps de traitement plus long entraînerait une dépense énergétique supplémentaire sans gain significatif en efficacité.

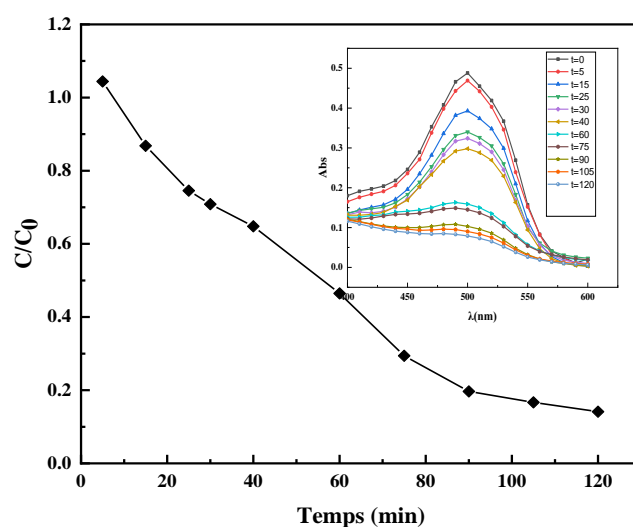


Figure IV. 9. Effet du temps de contact sur la dégradation de rouge acide 88 (concentration initiale : 20 mg/l, masse de ZnS₄₅₀ : 25 mg/L, pH = 4, Température : 25°C)

IV.4.4. Influence de la concentration initiale du colorant

La figure IV.9 présente l'évolution du rendement de dégradation du colorant rouge acide 88 en fonction de sa concentration initiale.

Les résultats de la figure IV.9 montrent que, à faibles concentrations (5 à 30 mg/L), la dégradation photocatalytique du colorant par les nanoparticules de ZnS est très efficace entre 97-99%, car le nombre de sites actifs disponibles sur la surface des nanoparticules est suffisant pour adsorber et décomposer presque totalement les molécules de colorant. La génération des espèces réactives de l'oxygène (radicaux hydroxyles, etc.) sous irradiation lumineuse permet une oxydation rapide et complète des colorants présents.

Cependant, lorsque la concentration initiale du colorant supérieure de 30 mg/L, on observe une diminution progressive de l'efficacité de dégradation. Cette baisse s'explique principalement par la saturation des sites actifs et par l'augmentation de l'épaisseur de la couche adsorbée, qui limite la pénétration lumineuse et l'accès des espèces réactives aux molécules de colorant en surface. De plus, à des concentrations plus élevées, la compétition entre les molécules pour les sites de surface est plus forte, réduisant ainsi la capacité photocatalytique globale du ZnS.

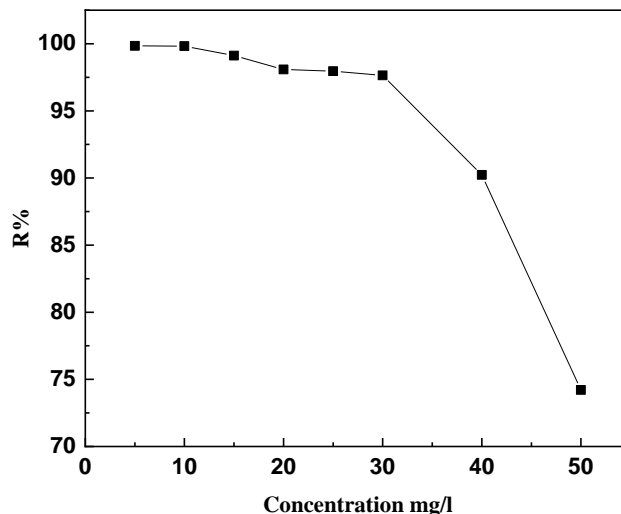


Figure IV. 10.Effet de la concentration de colorant sur la dégradation par ZnS450 (Dose de ZnS450 : 2,5 mg/L, Température :25C°)

IV.4.5. Cinétique de dégradation du colorant rouge acide 88 par ZnS450

Pour évaluer l'efficacité de la dégradation photocatalytique des échantillons synthétisés, la cinétique de dégradation du colorant organique a été étudiée en appliquant le modèle cinétique de pseudo-premier ordre dérivé du mécanisme de Langmuir–Hinshelwood (L–H) [101]. Ce

modèle est particulièrement adapté lorsque la concentration initiale en colorant est faible, condition dans laquelle la réaction en surface devient l'étape déterminante de la vitesse. Le modèle cinétique, exprimé par l'équation (2), permet ainsi d'estimer la constante apparente de vitesse de dégradation [102] :

$$-\ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right) = k_{app}t \quad (2)$$

où C_0 représente la concentration du colorant à l'équilibre adsorption-désorption avant illumination, C_t la concentration au temps d'irradiation t , et k la constante cinétique apparente (min^{-1}).

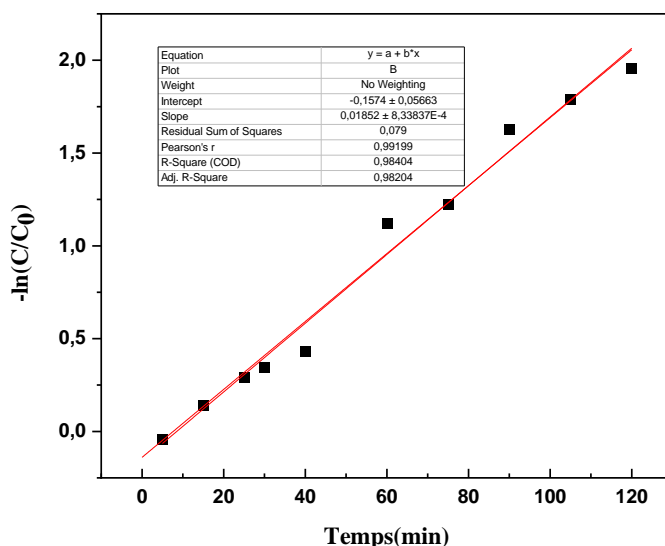


Figure IV. 11. La cinétique de colorant rouge acide 88

D'après la figure IV.10, l'étude cinétique de la dégradation photocatalytique du colorant de rouge acide 88 en présence des nanoparticules de ZnS_{450} montre que la réaction suit clairement un modèle de pseudo-premier ordre. La représentation de $-\ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right)$ en fonction du temps présente une excellente linéarité ($R^2 = 0.982$), confirmant que, dans les conditions expérimentales appliquées, la vitesse de réaction est proportionnelle à la concentration restante du colorant. La constante cinétique apparente obtenue, $k_{app} = 0.0185 \text{ min}^{-1}$, reflète une bonne activité photocatalytique du ZnS , correspondant à une demi-vie d'environ 38 minutes. L'ordonnée à l'origine légèrement négative suggère une adsorption préalable du colorant sur la surface du catalyseur avant l'irradiation, soulignant le rôle essentiel de cette étape dans le mécanisme global. Dans l'ensemble, les résultats confirment que les nanoparticules de ZnS

constituent un photocatalyseur performant pour la dégradation du colorant, la vitesse de réaction étant contrôlée par l'interaction entre les espèces réactives générées sous irradiation UV et les molécules adsorbées sur la surface.

IV.4.6. Mécanisme de dégradation du colorant

Sous irradiation UV, les nanoparticules de ZnS absorbent l'énergie lumineuse ($h\nu$) [103], ce qui entraîne la transition d'électrons de la bande de valence (VB) vers la bande de conduction (CB). Cette excitation génère des paires électron-trou (e^-/h^+) [104]. Les électrons photogénérés présents dans la CB réagissent avec l'oxygène dissous pour produire des espèces radicalaires réductrices telles que le superoxyde $O_2^{\bullet-}$, tandis que les trous h^+ oxydent l'eau ou les ions hydroxydes à la surface pour former les radicaux hydroxydes $\bullet OH$ [105], très oxydants. Ces espèces réactives de l'oxygène (ROS) attaquent ensuite les molécules du colorant, provoquant leur dégradation progressive en intermédiaires plus simples, puis leur minéralisation finale en CO_2 et H_2O .

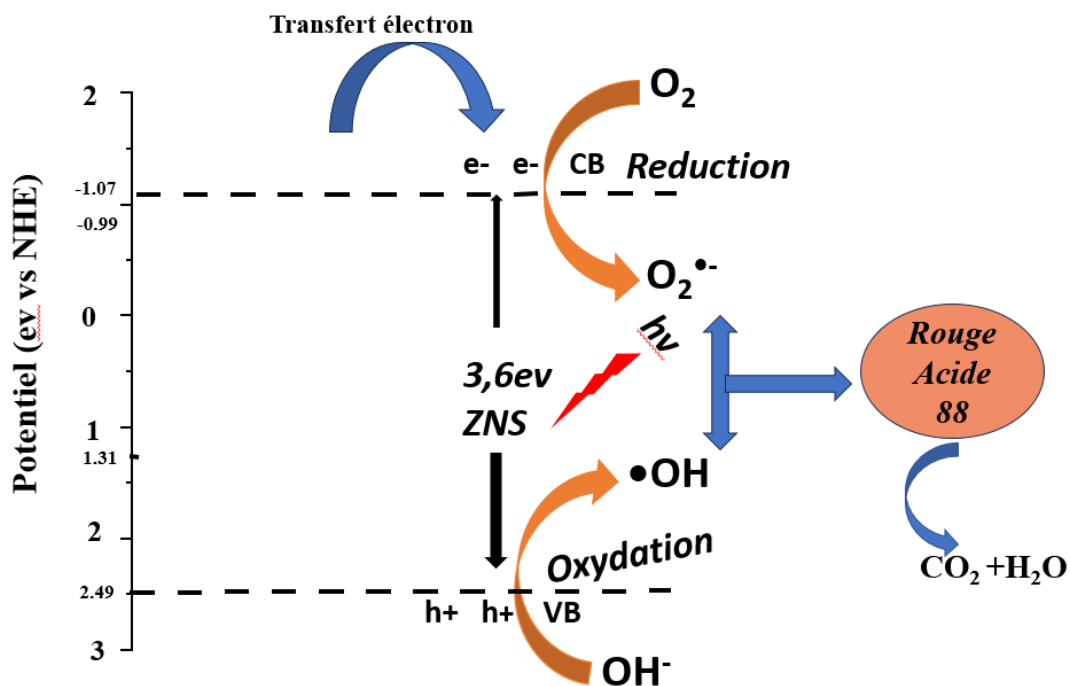


Figure IV. 12. Mécanisme de dégradation de rouge acide 88

Conclusion

Les nanoparticules de ZnS ont été synthétisées avec succès par co-précipitation chimique à partir de solutions synthétiques et de bains de dépilage réels, puis caractérisées par DRX et FTIR. Ces analyses ont confirmé la formation efficace de ZnS, avec une cristallinité et une pureté améliorée par calcination à haute température. Les échantillons issus du bain de dépilage contiennent davantage d'impuretés, nécessitant un traitement thermique plus poussé pour s'en approcher.

La performance photocatalytique de ces ZnS-NP a été évaluée par la dégradation d'un colorant azoïque, le Rouge acide 88, sous irradiation UV. Les résultats montrent que cette dégradation est très efficace, particulièrement à pH acide (optimale entre 3 et 5), avec un rendement maximal d'environ 98%. L'efficacité dépend également de la dose de ZnS et du temps de contact, avec une atteinte de plateau après 90 minutes. La dégradation suit une cinétique pseudo-premier ordre, reflétant un bon potentiel photocatalytique des nanoparticules.

Le mécanisme de dégradation repose sur la génération de paires électron-trou sous UV, conduisant à la formation d'espèces réactives de l'oxygène (radicaux hydroxyles, superoxydes) qui attaquent le colorant pour le minéraliser en CO₂ et H₂O. Ce travail met en évidence le potentiel intéressant d'une valorisation des déchets de tannerie en catalyseurs photocatalytiques efficaces pour le traitement des eaux polluées par le rouge acide 88 issues par la même industrie.

CHAPITRE V

**Application de la Dialyse de Donnan et
l'oxydation de Fenton pour une élimination
successive de l'ammonium et de la DCO des
effluents du bain de déchaulage**

Chapitre V Application de la dialyse de donnan et l'oxydation Fenton pour une élimination successive de l'ammonium et de la DCO des effluents du bain de déchaulage

Introduction

La chaîne de production du cuir comprenant les étapes d'épilation, de déchaulage, de tannage et de finissage repose largement sur l'utilisation de réactifs chimiques[106, 107].La transformation chimique des peaux animales génère d'importants volumes d'effluents riches en divers contaminants [20, 83, 108].La première étape de traitement, appelée épilation, met en œuvre du sulfure de sodium et de la chaux afin d'éliminer l'épiderme, les poils ainsi que d'autres composants non collagéniques tels que les lipides et les graisses[109].Après le chaulage, les peaux subissent une phase essentielle dite déchaulage, visant à éliminer partiellement ou totalement les résidus de chaux pour rétablir le pH et contrôler le gonflement du derme, préparant ainsi le matériau aux opérations suivantes[110, 111].

Le déchaulage nécessite une réduction progressive du pH, généralement obtenue à l'aide d'agents chimiques. Parmi ceux-ci, les sels d'ammonium sont couramment employés en raison de leur faible coût, de leur capacité tampon et de leur bonne pénétration[112].Le chlorure d'ammonium et le sulfate d'ammonium sont particulièrement appréciés pour améliorer la fermeté du cuir et renforcer ses propriétés de remplissage [110]. Néanmoins, leur utilisation accroît considérablement la charge azotée dans les effluents, où les concentrations en azote ammoniacal atteignent généralement entre 2000 et 4000 mg/L [113]. Les études montrent que le déchaulage contribue à lui seul à environ 60 à 70 % de l'azote total rejeté dans les eaux usées des tanneries, ce qui en fait un problème environnemental majeur [114].Par conséquent, la réduction des rejets d'azote à ce stade est essentielle pour favoriser une production de cuir durable.

Plusieurs stratégies ont été proposées pour atténuer cet impact environnemental. Des alternatives aux sels d'ammonium telles que le dioxyde de carbone (CO₂) ou des acides organiques faibles comme les acides borique, acétique et citrique ont montré un certain potentiel pour les procédés de déchaulage [111, 115].

V.1.Matériels et méthodes

V.1.1. Réactifs chimiques

Les réactifs chimiques utilisés dans cette étude comprenaient l'acide chlorhydrique (HCl, pureté 99 %, Sigma-Aldrich) et l'hydroxyde de sodium (NaOH, pureté 99 %, Sigma-Aldrich) pour

Chapitre V Application de la dialyse de donnan et l'oxydation Fenton pour une élimination successive de l'ammonium et de la DCO des effluents du bain de déchaulage

l'ajustement du pH ; le chlorure d'ammonium (NH_4Cl , pureté 99 %, Fisher Scientific Labosi), le chlorure de calcium (CaCl_2 , pureté 99 %, Fisher Scientific Labosi) et le chlorure de sodium (NaCl , pureté 99 %, Fisher Scientific Labosi) ; le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2 , 30 %, Sigma-Aldrich) ; ainsi que le sulfate ferreux heptahydraté ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, qualité analytique, Sigma-Aldrich, Allemagne). Ces réactifs ont servi d'agents oxydants dans le procédé Fenton.

La membrane échangeuse de cations monovalents utilisée était une CMX (polypropylène sulfoné), provenant de Shandong Tianwei (Chine), présentant une capacité d'échange de $1,6 \pm 0,3 \text{ meq} \cdot \text{g}^{-1}$. Avant chaque essai, la membrane était conditionnée par une série d'équilibrages successifs : d'abord avec HCl , puis avec de l'eau distillée, suivie d'une immersion dans NaOH , avant un nouveau rinçage à l'eau distillée. La membrane ainsi conditionnée était ensuite trempée dans une solution de NaCl 1 M avant son utilisation.

V.1.2. L'effluent de déchaulage des tanneries

Les eaux usées issues du déchaulage, utilisées dans cette étude provenaient d'une installation de traitement du cuir située dans l'est de l'Algérie. Plusieurs échantillons ont été prélevés immédiatement après la vidange du bain de déchaulage. Les eaux recueillies ont d'abord subi une étape de décantation, puis ont fait l'objet d'analyses physico-chimiques variées. Les valeurs moyennes et les plages correspondantes de ces paramètres sont présentées dans le tableau V.1.

V.1.3. Méthodes d'analyse

Le pH et la conductivité des solutions ont été mesurés périodiquement à l'aide d'un pH-mètre Inolab WTW (Allemagne) et d'un conductimètre électrique Hanna (Allemagne), respectivement. La concentration d'ammonium dans les échantillons synthétiques et les eaux usées de tannerie a été déterminée à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Vis Shimadzu 1700 (Japon). La DCO a été mesurée selon la méthode du reflux au dichromate (2 heures dans un milieu sulfurique), suivie d'un titrage colorimétrique à 600 nm. La concentration en calcium a été analysée conformément aux méthodes standard. La turbidité était mesurée avec un turbidimètre HACH 2100P (États-Unis). Les méthodes d'analyse employées incluent la mesure périodique du pH et de la conductivité des solutions à l'aide d'un pH-mètre Inolab WTW (Allemagne) et d'un conductimètre Hanna (Allemagne), respectivement. La concentration en ammonium, aussi bien dans les échantillons synthétiques que dans les eaux usées de tannerie,

Chapitre V Application de la dialyse de donnan et l'oxydation Fenton pour une élimination successive de l'ammonium et de la DCO des effluents du bain de décaulage

a été déterminée à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Vis Shimadzu 1700 (Japon). La demande chimique en oxygène (DCO) a été évaluée par la méthode du reflux au dichromate (2 h dans un milieu sulfurique), suivie d'un titrage colorimétrique à 600 nm. L'analyse de la concentration en calcium a été réalisée selon les méthodes standards, tandis que la turbidité a été mesurée à l'aide d'un turbidimètre HACH 2100P (États-Unis).

V.1.4. Cellule de dialyse Donnan

La cellule de dialyse Donnan (DD) a été conçue sur mesure en laboratoire et fabriquée en Plexiglas, un matériau chimiquement inerte offrant une excellente résistance mécanique et chimique. La cellule comprenait deux compartiments — un compartiment d'alimentation et un compartiment récepteur — séparés par une membrane échangeuse de cations. Chaque compartiment contenait une solution de 100 mL, et la membrane avait une surface utile de 4 cm². Un schéma de la cellule DD est présenté à la figure V.1

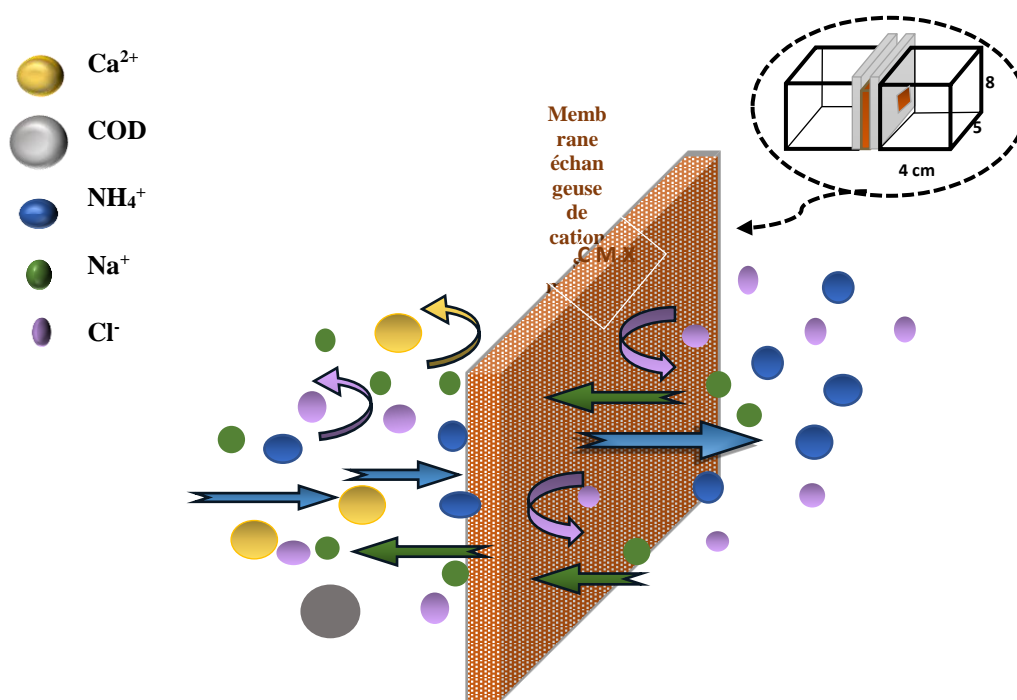


Figure V. 1. Schéma simplifié du dispositif expérimental du système de dialyse de diffusion (DD)

Chapitre V Application de la dialyse de donnan et l'oxydation Fenton pour une élimination successive de l'ammonium et de la DCO des effluents du bain de déchaulage

V.2. Procédure expérimentale

V.2.1. Procédure de dialyse Donnan (DD)

Pour séparer les ions ammonium des solutions de déchaulage (à la fois synthétiques et réelles), une cellule de dialyse standard a été utilisée, composée de deux compartiments séparés par une membrane échangeuse de cations monovalents. Le compartiment d'alimentation contenait un mélange d'ions ammonium (issus de NH_4Cl et CaCl_2) et de matière organique, tandis que le compartiment récepteur contenait du chlorure de sodium. Dans ces conditions, les ions NH_4^+ et Na^+ étaient échangés de manière sélective à travers la membrane échangeuse de cations monovalents, tandis que les ions Cl^- et Ca^{2+} étaient efficacement rejetés. Ce processus est illustré à la figure.V.1.

Dans toutes les expériences, le taux de récupération de l'ammonium (Re) dans le compartiment récepteur a été calculé selon la formule suivante :

$$\text{Re} = \left(\frac{C_t}{C_0} \right) \times 100\% \quad (1)$$

Est la concentration initiale en NH_4^+ dans la solution avant la dialyse Donnan, exprimée en mg/L, et C_t la concentration en NH_4^+ à l'instant t durant le processus de dialyse, en mg/L.

V.2.2. Oxydation par Fenton

Le procédé d'oxydation par Fenton a été appliqué directement à la solution réelle du bain de déchaulage après un prétraitement par la méthode de dialyse Donnan (DD). Après cette étape, 100 mL de l'échantillon traité ont été transférés dans un bécher de 250 mL placé sur un agitateur magnétique à température ambiante. Le pH de la solution a été ajusté à $3,0 \pm 0,1$ à l'aide d'acide chlorhydrique, conformément à la procédure décrite par Rezaei et Vione [51, 116, 117].

Pour étudier l'effet des concentrations en oxydant et en catalyseur, du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) et des ions Fe^{2+} ont été ajoutés à des concentrations comprises respectivement entre 1,0 et 3,5 g/L, et entre 0,0 et 0,2 g/L. L'influence du temps de réaction a également été évaluée en laissant le processus se dérouler pendant des intervalles prédéfinis allant de 5 à 150 minutes.

Après chaque expérience, le filtrat a été analysé pour la demande chimique en oxygène (DCO) afin d'évaluer le degré de dégradation de la matière organique, selon l'équation suivante :

Chapitre V Application de la dialyse de donnan et l'oxydation Fenton pour une élimination successive de l'ammonium et de la DCO des effluents du bain de déchaulage

$$R_{\text{COD}} = \left(1 - \frac{c_t}{c_0}\right) \times 100\% \quad (2)$$

Est la concentration initiale en DCO (mg/L) avant le traitement par oxydation Fenton, et C_t la concentration en DCO à l'instant t durant le processus, exprimée en mg/L

V.3.Résultats et discussion

V.3.1. Caractérisation de l'effluent de déchaulage

Les caractéristiques physico-chimiques des eaux usées de déchaulage sont résumées dans le tableau V.2. L'effluent provenant de la tannerie de Batna présentait un pH proche de la neutralité (7,0–8,0) et une conductivité électrique élevée (13–19 mS/cm), témoignant d'une charge ionique importante. Des concentrations élevées en polluants organiques et azotés, notamment en DCO, DBO5 et en ammonium, ont également été relevées. Ces valeurs variaient en fonction du type et de la quantité de peaux traitées[108]. Ces résultats soulignent clairement la toxicité de l'effluent de déchaulage, avec les ions ammonium et la DCO comme principaux polluants, ce qui met en évidence l'importance de développer des méthodes de traitement efficaces et économiquement viables.

Le déchaulage nécessite une réduction progressive du pH, généralement obtenue à l'aide d'agents chimiques. Parmi ceux-ci, les sels d'ammonium sont couramment employés en raison de leur faible coût, de leur capacité tampon et de leur bonne pénétration[112]. Le chlorure d'ammonium et le sulfate d'ammonium sont particulièrement appréciés pour améliorer la fermeté du cuir et renforcer ses propriétés de remplissage [110]. Néanmoins, leur utilisation accroît considérablement la charge azotée dans les effluents, où les concentrations en azote ammoniacal atteignent généralement entre 2000 et 4000 mg/L [113]. Les études montrent que le déchaulage contribue à lui seul à environ 60 à 70 % de l'azote total rejeté dans les eaux usées des tanneries, ce qui en fait un problème environnemental majeur [114]. Par conséquent, la réduction des rejets d'azote à ce stade est essentielle pour favoriser une production de cuir durable.

Plusieurs stratégies ont été proposées pour atténuer cet impact environnemental. Des alternatives aux sels d'ammonium telles que le dioxyde de carbone (CO_2) ou des acides organiques faibles comme les acides borique, acétique et citrique — ont montré un certain potentiel pour les procédés de déchaulage [111, 115].

Chapitre V Application de la dialyse de donnan et l'oxydation Fenton pour une élimination successive de l'ammonium et de la DCO des effluents du bain de déchaulage

Tableau V. 1. Caractéristiques du bain de délainage à l'unité de tannerie de Batna (Algérie)

Paramètre	Intervalle	Valeur moyenne
NH ₄ ⁺ , mg/L	825 - 1575	1071
pH	7.1 – 7.9	7.26
Conductivité, mS/cm	13.7 – 19.2	15.9
Turbidité, NTU	120 – 250	181.78
Ca ²⁺ , mg/L	800 – 1300	900
DCO, mg/L	1790 – 3160	2766
DBO ₅ , mg/L	493 – 1250	773

V.3.2. Dialyse Donnan avec membrane échangeuse de cations monovalents : expérience de faisabilité

Une expérience de faisabilité a été réalisée avec un compartiment d'alimentation contenant des ions NH₄⁺ (200 mg/L) et Ca²⁺ (250 mg/L) à un pH de 5,2. Le compartiment récepteur contenait une solution de NaCl, avec un rapport molaire Na⁺/NH₄⁺ fixé à 1:1. Le système a été agité magnétiquement à 600 tr/min et opéré à température ambiante pendant 24 heures.

Comme le montre la figure V.2, l'élimination des ions NH₄⁺ a suivi une évolution typique conforme à la loi de diffusion de Fick, avec une chute rapide de la concentration durant les premières heures, puis une stabilisation autour de 10 heures, signe de l'atteinte de l'équilibre [118]. Sous ces conditions, l'efficacité de suppression de l'ammonium a atteint environ 68% sur la période de 24 heures.

L'utilisation d'une membrane échangeuse de cations monovalents en dialyse Donnan a favorisé un transport ionique sélectif, maintenu un équilibre de Donnan stable et réduit le risque de contamination croisée, permettant ainsi un meilleur contrôle du processus [77]. Des études antérieures ont démontré que la présence d'ions divalents (Ca²⁺ et Mg²⁺) gêne généralement le transfert des ions NH₄⁺, car la compétition entre ces ions est gouvernée par la plus forte affinité de Ca²⁺ et Mg²⁺ pour les membranes échangeuses de cations conventionnelles [119].

Chapitre V Application de la dialyse de donnan et l'oxydation Fenton pour une élimination successive de l'ammonium et de la DCO des effluents du bain de déchaulage

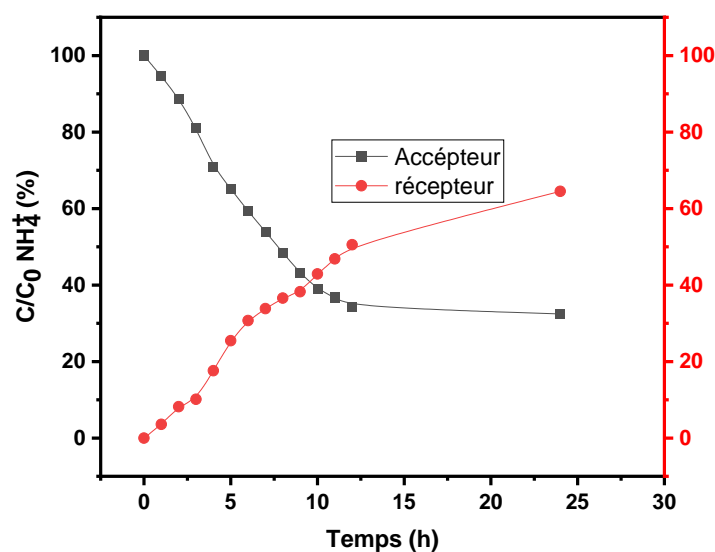


Figure V. 2. Les concentrations d'ions NH_4^+ dans les compartiments d'alimentation et de réception lors de la dialyse d'une solution de 100 mL contenant 200 mg/L de NH_4^+ et 250 mg/L de Ca^{2+} contre 100 mL de NaCl (rapport molaire $\text{Na}^+/\text{NH}_4^+$ égal à 1:1).

V.3.3. Optimisation des paramètres du système

V.3.3.1. Effet du rapport $\text{Na}^+/\text{NH}_4^+$

Le rapport molaire $\text{Na}^+/\text{NH}_4^+$ influence fortement la force motrice du transport ionique en dialyse Donnan. La figure V.1 montre que le transfert des ions NH_4^+ du compartiment d'alimentation vers le compartiment récepteur augmente avec ce rapport, la concentration en NH_4^+ dans la phase réceptrice croissant régulièrement au fil du temps.

Après 6 heures, l'augmentation du rapport $\text{Na}^+/\text{NH}_4^+$ de 1:1 à 5:1 entraîne une hausse de la récupération d'ammonium dans la phase réceptrice, passant de 30% à 54% [120]. Cependant, après 24 heures, l'efficacité finale d'élimination atteint 68% pour un rapport 1:1, tandis que les rapports 2:1, 3:1 et 5:1 conduisent à des valeurs similaires situées entre 93% et 95%. Cela suggère que le taux d'élimination atteint sa limite maximale dès un rapport 2:1, faisant de cette valeur la condition opératoire la plus pratique et la plus économique.

Chapitre V Application de la dialyse de donnan et l'oxydation Fenton pour une élimination successive de l'ammonium et de la DCO des effluents du bain de déchargement

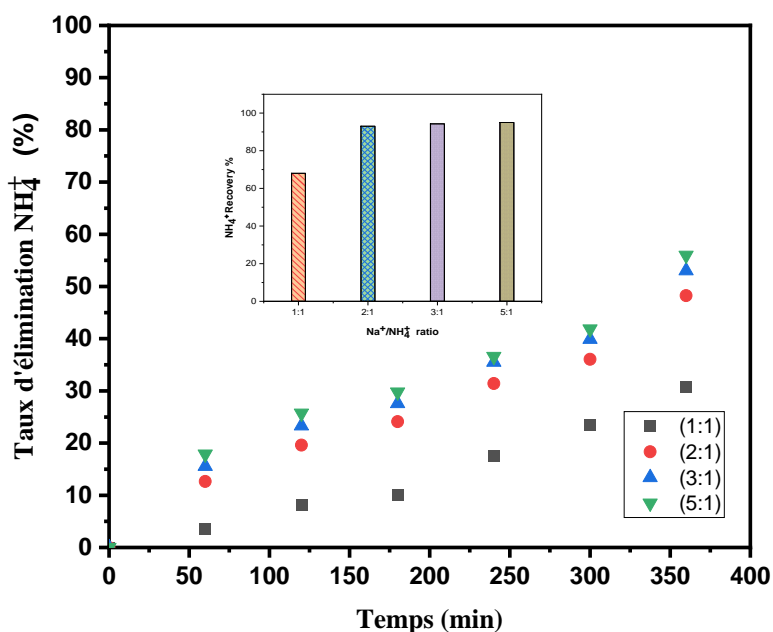


Figure V. 3. L'étude de l'impact du rapport molaire $\text{Na}^+/\text{NH}_4^+$ sur le taux de récupération des ions ammonium (NH_4^+) en utilisant une membrane monovalente CMX. Le compartiment récepteur contenait 100 mL de solution de Na^+

V.3.3.2. Effet du pH

Le pH joue un rôle crucial dans la séparation par dialyse Donnan en raison de l'équilibre acido-basique de l'ammonium ($\text{pK}_a = 9,24$; Figure V.4), qui détermine la répartition entre les formes ionisées NH_4^+ et NH_3 . Ce facteur influence directement la performance du processus. Des essais réalisés pour un pH variant de 5 à 11 ont permis d'identifier la plage favorisant une efficacité maximale de séparation.

À un pH inférieur à $(\text{pK}_a - 2)$, la forme NH_4^+ domine, tandis qu'au-delà de $(\text{pK}_a + 2)$, c'est NH_3 qui prédomine. Bien que l'extraction théoriquement optimale soit obtenue en dessous de pH 7, des concentrations trop élevées en H^+ à des pH très acides peuvent engendrer des effets de transport compétitif, diminuant ainsi l'efficacité.

Les résultats expérimentaux (figure V.4) confirment ces observations : l'efficacité de récupération dépasse 90% entre pH 5 et 7, baisse progressivement à pH 8, puis chute à environ 5% à pH 11. Par ailleurs, en milieu alcalin, la présence de Ca^{2+} dans le compartiment

Chapitre V Application de la dialyse de donnan et l'oxydation Fenton pour une élimination successive de l'ammonium et de la DCO des effluents du bain de déchaulage

d'alimentation peut favoriser la précipitation de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, obstruant les pores de la membrane et entravant le transfert ionique.

Globalement, une plage de pH comprise entre 5 et 7 constitue la fenêtre opératoire la plus favorable pour l'élimination des ions ammonium [121].

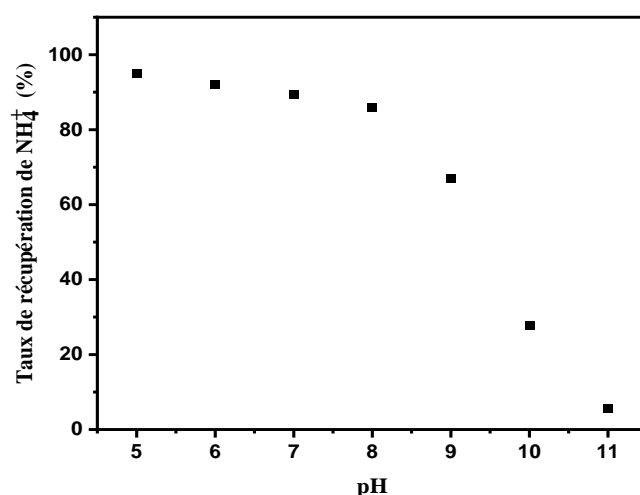


Figure V. 4. L'étude de l'impact de la concentration initiale en NH_4^+ sur le taux de récupération des ions ammonium (NH_4^+) en utilisant une membrane monovalente CMX. Le compartiment récepteur contenait 100 mL de solution de Na^+

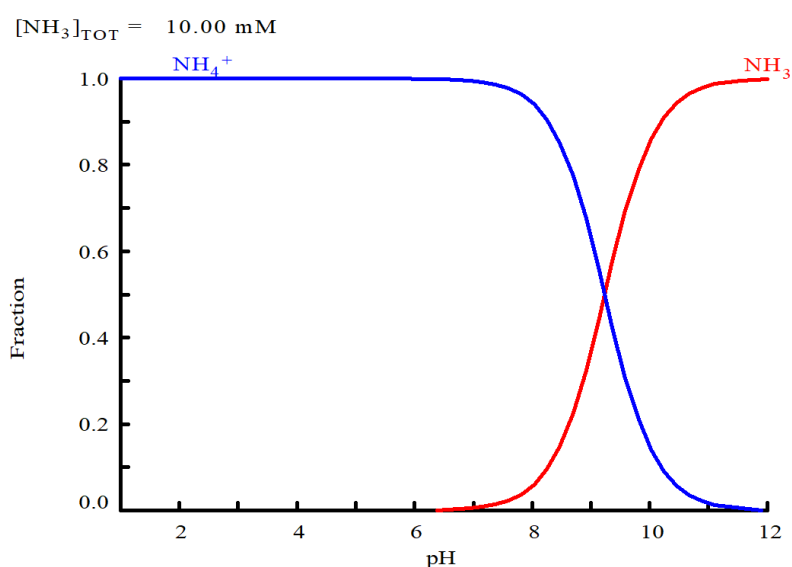


Figure V. 5. Évolutions théoriques de la fraction de NH_4^+ en fonction du pH (à l'aide du logiciel Hydra-Medusa)

Chapitre V Application de la dialyse de donnan et l'oxydation Fenton pour une élimination successive de l'ammonium et de la DCO des effluents du bain de déchaulage

V.3.3.2. Effet de la concentration initiale en NH_4^+

L'influence de la concentration initiale en ions NH_4^+ (50, 100, 200, 500 et 1000 mg/L) sur la performance de la dialyse Donnan (DD) a été étudiée en maintenant un rapport molaire $\text{Na}^+/\text{NH}_4^+$ constant de 2:1. L'objectif était de déterminer la plage de concentration optimale pour obtenir une efficacité élevée de séparation. L'évolution de la concentration en NH_4^+ pendant les expériences est présentée à la figure V.6.

Les résultats montrent que l'efficacité de la DD augmente quand la concentration initiale en NH_4^+ dans le compartiment d'alimentation diminue. Pour de faibles concentrations initiales (50–200 mg/L), l'efficacité de séparation atteignait jusqu'à 90%. En revanche, des concentrations plus élevées, telles que 500 et 1000 mg/L, ont conduit à des efficacités réduites, respectivement à 68% et 21%. Cette baisse s'explique par la polarisation de concentration à l'interface solution-membrane, causée par des gradients de concentration importants. Ces observations corroborent les résultats de précédentes études [106, 119, 122, 123].

Il est bien établi que la dialyse Donnan est plus performante pour des solutions d'alimentation à faible concentration. Toutefois, cette limitation peut être atténuée par l'utilisation de plusieurs étapes successives de dialyse ou en augmentant la surface effective de la membrane. Par exemple, l'emploi de membranes à fibres creuses a démontré une amélioration supplémentaire des performances du procédé [77].

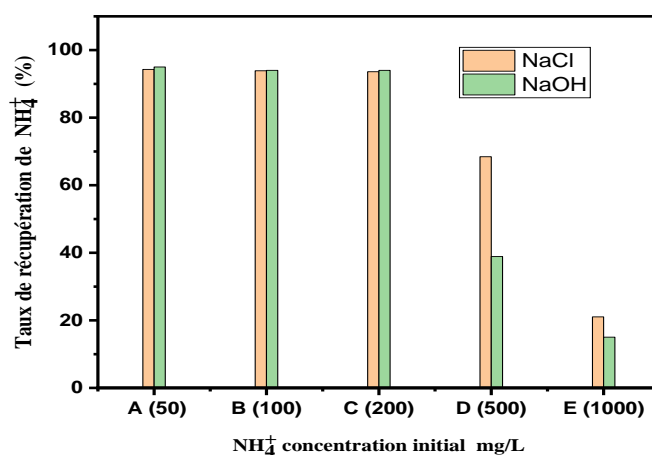


Figure V. 6. étude de l'impact du pH de la solution sur le taux de récupération des ions ammonium (NH_4^+) en utilisant une membrane monovalente CMX. Le compartiment récepteur contenait 100 mL de solution de Na^+

Chapitre V Application de la dialyse de donnan et l'oxydation Fenton pour une élimination successive de l'ammonium et de la DCO des effluents du bain de déchaulage

V.6.3.3. Effet de la composition de la solution réceptrice : comparaison entre NaCl et NaOH

Étant donné que les ions OH^- réagissent avec les ions NH_4^+ pour former de l'ammoniac (NH_3) selon l'équation 3, une expérience a été réalisée pour évaluer l'impact du remplacement de NaCl par NaOH dans le compartiment récepteur. Cette réaction acide-base est supposée favoriser la diffusion des ions NH_4^+ en augmentant le gradient de concentration (ΔC) :



La figure V.6. Compare l'efficacité de récupération de NH_4^+ avec NaCl et NaOH en tant que solutions réceptrices. Une légère amélioration a été observée pour des concentrations initiales comprises entre 50 et 200 mg/L. Toutefois, après 24 heures, une légère turbidité est apparue dans le compartiment d'alimentation, attribuée à une fuite d'ions OH^- à partir du compartiment récepteur, conduisant à la formation d'un précipité de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ [124].

L'excès de chaux ainsi formé peut obstruer les pores de la membrane et gêner le transfert ionique. Cet effet est d'autant plus marqué pour des concentrations initiales élevées de NH_4^+ (500 et 1000 mg/L), où l'efficacité d'extraction chute respectivement à 38% et 15%. Ces résultats suggèrent que les phénomènes de fuite d'hydroxydes et de précipitation limitent l'utilisation de NaOH comme solution réceptrice.

V.6.3.4. Effet de la présence de matière organique

Les résultats présentés à la figure V.2. Montrent que l'élimination des ions NH_4^+ a dépassé 90% même en présence de gélatine. Cela indique que la matière organique, exprimée en termes de DCO, n'entrave pas la diffusion des ions ni ne provoque d'encrassement de la membrane en dialyse Donnan, puisque ni pression transmembranaire (comme en ultrafiltration) ni potentiel électrique (comme en électrodialyse) ne sont appliqués. L'analyse de la DCO avant et après la dialyse a confirmé cette observation, avec des valeurs restant constantes à 500 mg/L.

Chapitre V Application de la dialyse de donnan et l'oxydation Fenton pour une élimination successive de l'ammonium et de la DCO des effluents du bain de déchaulage

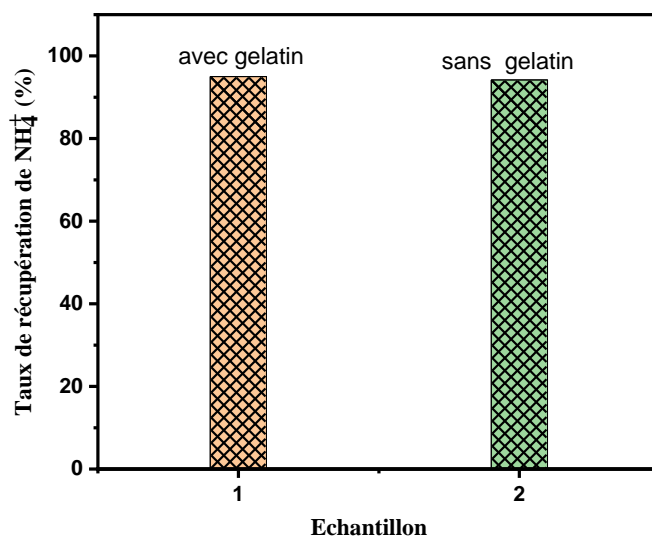


Figure V. 7. L'étude de l'impact de la présence de la matière organique dans le compartiment d'alimentation contenant 100 mL de NH₄Cl sur le taux de récupération des ions ammonium (NH₄⁺) en utilisant une membrane monovalente CMX

V.5. Application de la dialyse Donnan sur un effluent réel de déchaulage

En raison de la forte concentration en ions ammonium (en moyenne 1000 mg/L) et de la salinité élevée de l'effluent issu du bain de déchaulage, trois cycles successifs de dialyse donnan ont été réalisés afin d'optimiser l'élimination de l'ammonium avant l'oxydation par Fenton. Une expérience représentative a été conduite dans des conditions optimales, avec un rapport Na⁺/NH₄⁺ de 2:1 et un pH de 7.

Comme illustré à la Figure.V.8, le procédé a permis d'atteindre un taux de suppression des ions NH₄⁺ de 94% après ces trois cycles. Cette réduction importante de la concentration en ammonium a permis à l'étape suivante d'oxydation par Fenton de se concentrer principalement sur la dégradation de la matière organique résiduelle, améliorant ainsi l'efficacité globale du traitement.

Chapitre V Application de la dialyse de donnan et l'oxydation Fenton pour une élimination successive de l'ammonium et de la DCO des effluents du bain de déchaulage

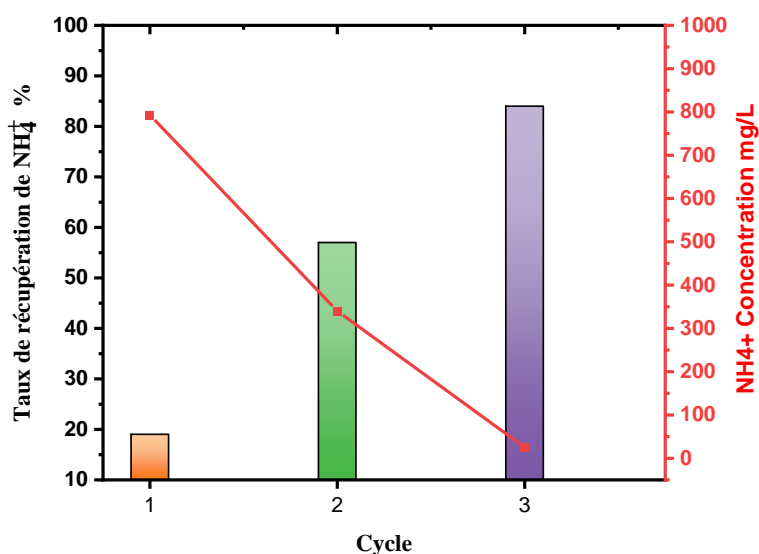


Figure V. 8. Variation de la concentration résiduelle en NH₄⁺ et du taux de récupération du NH₄⁺ après chaque cycle de dialyse de diffusion (DD)

Conditions expérimentales : concentration initiale en NH₄⁺ = 980 mg/L, rapport Na⁺/NH₄⁺ = 2:1, pH = 7, conductivité = 15,4 mS/cm

V.5. Procédure d'oxydation Fenton

V.5.1. Effet de la dose de H₂O₂ sur la dégradation de la DCO

La quantité de peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) est un facteur essentiel influençant l'efficacité de l'oxydation Fenton dans le traitement de la matière organique [125, 126]. L'effet de la dose de H₂O₂ sur la réduction de la demande chimique en oxygène (DCO) initialement à 2880 mg/L a été évalué dans des conditions fixes : pH à 3,0, concentration en Fe²⁺ de 0,05 g/L, et un temps de réaction de 90 minutes à température ambiante.

Comme illustré à la Figure V.10, la variation des doses de H₂O₂ influence la suppression de la DCO. Une augmentation initiale de la dose de H₂O₂ entraîne une diminution significative de la DCO, atteignant un minimum de 498 mg·L⁻¹ pour une dose de 2 g/L. Cependant, au-delà de cette concentration, la DCO augmente de nouveau, phénomène appelé effet rebond. Ce dernier est attribué à un excès de H₂O₂ qui réagit avec les radicaux hydroxyles (OH·), réduisant ainsi leur disponibilité pour l'oxydation des polluants.

Chapitre V Application de la dialyse de donnan et l'oxydation Fenton pour une élimination successive de l'ammonium et de la DCO des effluents du bain de déchaulage

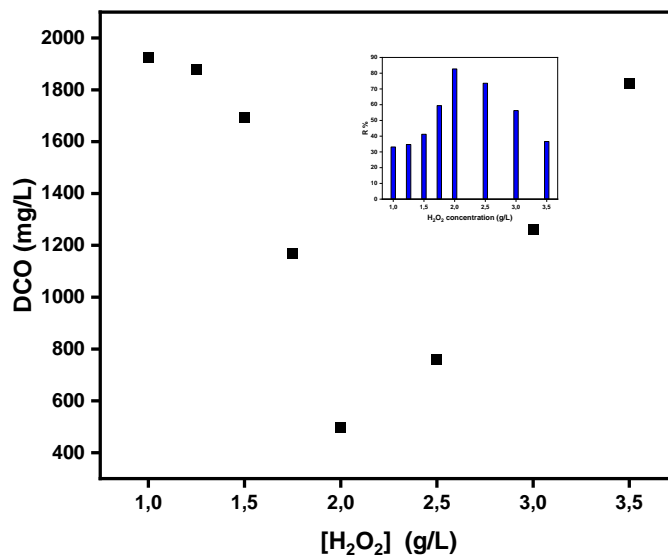
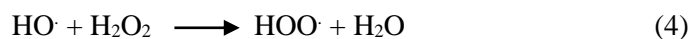


Figure V. 9.Effet de la dose de H₂O₂ sur la dégradation de la DCO et sur l'efficacité de dégradation (f) (encadré), par la réaction de Fenton.

Condition expérimentale : [DCO] = 2880 mg/L, [Fe²⁺] = 0,05 g/L, pH = 3,0.

V.5.2. Effet de la dose de Fe²⁺ sur la dégradation de la DCO

La concentration en ions Fe²⁺ constitue un paramètre clé dans la réaction de Fenton, car elle catalyse la décomposition du peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) pour produire des radicaux hydroxyles (OH·)[127]. La figure V.3 illustre l'impact de différentes concentrations initiales de Fe²⁺, allant de 0 à 0,2 g/L, sur l'élimination de la DCO. Les expériences ont été réalisées avec une dose constante de H₂O₂ de 2 g/L et un pH initial de 3,0.

En l'absence de Fe²⁺ (0 mg/L), seuls environ 23% de la DCO ont été éliminés par l'H₂O₂ seul. L'ajout d'ions Fe²⁺ a significativement amélioré la dégradation de la DCO, ces ions réagissant avec le peroxyde d'hydrogène pour générer un surplus de radicaux OH· capables d'oxyder les polluants organiques [128].

Cependant, lorsque la dose de Fe²⁺ dépassait 0,03 g/L, l'efficacité de retrait diminuait. Comme le montre la figure V.4, la concentration optimale de Fe²⁺ se situait à 0,03 g/L, avec un taux d'élimination de la DCO atteignant 97%. Cette baisse de performance à des concentrations supérieures est probablement due à la recombinaison des ions Fe²⁺ avec les radicaux OH·,

Chapitre V Application de la dialyse de donnan et l'oxydation Fenton pour une élimination successive de l'ammonium et de la DCO des effluents du bain de déchaulage

réduisant ainsi la disponibilité des espèces oxydantes et limitant la dégradation des contaminants organiques, conformément

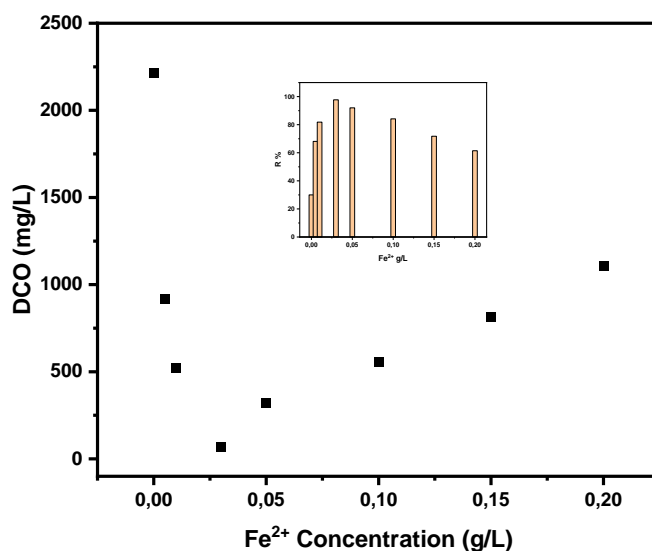
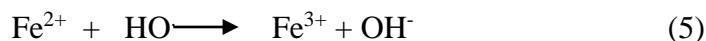


Figure V. 10.Effet de la dose de Fe²⁺ sur la dégradation de la DCO et sur l'efficacité de dégradation (f) (encadré), par la réaction de Fenton.

Condition expérimentale : [DCO] = 2880 mg/L, [H₂O₂] = 2 g/L, pH = 3,0.

V.5.3. Effet du temps sur la dégradation de la DCO

La durée de réaction est un facteur déterminant pour la performance et l'efficacité globale du procédé Fenton[129-131].La figure V.5 illustre l'évolution de la réduction de la DCO en fonction du temps de réaction, dans des conditions fixées à 2 g/L de H₂O₂, 0,03 g/L de Fe²⁺ et un pH initial de 3,0.

Au fur et à mesure que la réaction progresse, une baisse significative de la DCO est observée entre 5 et 150 minutes. Durant les 20 premières minutes, la concentration en DCO chute rapidement de 2880 mg/L à 1196 mg/L, puis atteint 65 mg/L à 90 minutes. Au-delà de cette durée, aucune réduction significative supplémentaire n'est constatée, indiquant que la réaction est pratiquement achevée.

Ainsi, un temps de réaction de 90 minutes peut être considéré comme optimal

Chapitre V Application de la dialyse de donnan et l'oxydation Fenton pour une élimination successive de l'ammonium et de la DCO des effluents du bain de déchaulage

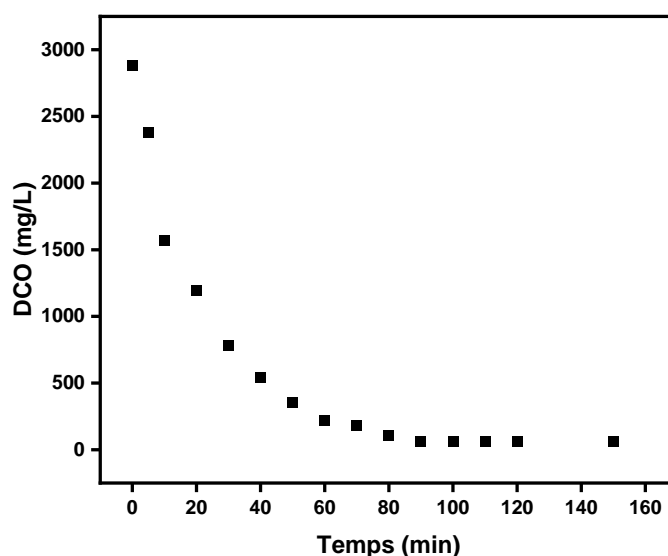


Figure V. 11.Effet du temps sur la dégradation de la DCO par la réaction de Fenton.

Condition expérimentale : $[DCO] = 2880 \text{ mg/L}$, $[H_2O_2] = 2 \text{ g/L}$, $[Fe^{2+}] = 0,03 \text{ g/L}$, $pH = 3,0$.

V.6.Test de reproductibilité de la méthode proposée sur divers effluents de déchaulage de tannerie

Sous les conditions optimales déterminées lors des expériences préliminaires, trois essais parallèles ont été réalisés sur des échantillons d'effluents issus d'un site de fabrication de cuir à Batna, en Algérie. Comme le montre le tableau V.3., la méthode a systématiquement permis d'atteindre de hautes efficacités d'élimination des ions NH_4^+ (94%), de la turbidité (50%) et de la demande chimique en oxygène (DCO) (97%), avec de faibles variations des concentrations en ions Ca^{2+} .

La stabilité des niveaux de Ca^{2+} avant et après traitement atteste de la sélectivité du procédé, qui cible efficacement la suppression de l'ammonium, des matières en suspension, et de la matière organique. Ces résultats confirment la robustesse et la fiabilité de la méthode, même face à des effluents présentant des compositions initiales variées. Voici une reformulation naturelle et humaine du passage demandé.

Chapitre V Application de la dialyse de donnan et l'oxydation Fenton pour une élimination successive de l'ammonium et de la DCO des effluents du bain de déchauage

Tableau V. 2. La reproductibilité de la méthode de traitement proposée a été testée sur différents effluents de délainage de tannerie.

Paramètre	Echantillon 1		Echantillon 2		Echantillon 3	
	Échantillon brut	Après traitement	Echantillon brut	Après traitement	Échantillon brut	Après traitement
NH ₄ ⁺ mg/L	980	54.4	825	40.5	900	41.2
Turbidité NTU	250.4	120.1	200	100	170	76
Ca ²⁺ mg/L	900	898	950	900	850	810
DCO mg/L	2880	66.24	3100	93	1785	35.8

V.7. Comparaison entre l'approche intégrée dialyse Donnan / oxydation Fenton et autres méthodes

Une analyse comparative entre le procédé intégré de dialyse Donnan (DD) associé à l'oxydation Fenton et d'autres méthodes de traitement souligne des avantages opérationnels notables. Les techniques conventionnelles, telles que l'oxydation photocatalytique et les technologies membranaires, sont couramment utilisées pour éliminer les contaminants, notamment l'ammoniac, des eaux usées. Cependant, ces méthodes présentent souvent des contraintes importantes, telles que des consommations énergétiques élevées, une dépendance à des réactifs chimiques complexes, et une sélectivité limitée.

En revanche, la dialyse Donnan propose un fonctionnement plus simple et durable, sans recours à un courant électrique ni à une pression appliquée, ce qui réduit à la fois la consommation d'énergie et les coûts d'exploitation. Bien que la dialyse Donnan présente une cinétique de de la dialyse Donnan avec l'oxydation Fenton améliore de manière synergique la performance du traitement, en conjuguant la sélectivité et la durabilité de la DD avec le pouvoir oxydant élevé du procédé Fenton. Cette approche hybride assure une efficacité supérieure d'élimination des polluants et constitue une stratégie prometteuse et robuste pour la gestion des effluents industriels, particulièrement adaptée aux défis environnementaux persistants.

Chapitre V Application de la dialyse de donnan et l'oxydation Fenton pour une élimination successive de l'ammonium et de la DCO des effluents du bain de déchaulage

Tableau V. 3. Comparaison entre le système de dialyse de diffusion/réaction de Fenton (DD/Fenton) et d'autres méthodes

Méthodes	Source	Conditions opératoires	Efficacité d'élimination %	Temps de traitement	Coût et énergie	Réf
Oxydation photocatalytique	Eau usée	-100 mg/L (NH ₄ ⁺) -pH 11.8 et 1% de Ag ₂ O/P25	83.5	8 h	une lampe à mercure haute pression de 300 W	[132]
Dialyse donnan	Eau usée domestique	-0.27-2.7 g/L (NH ₄ Cl) -T = 30°C	90%	>1200 min	Débit d'alimentation 10, à 864 mL/min,	[119]
Donnan dialyse dans un système électrochimique	Eau usée	-13.7 g/L (NH ₄ ⁺) ₂ CO ₃ - Densité de courant, 20 A m ⁻²	85%	24 h	Énergie entre 7.8 and 10.1 kJ gN ⁻¹	[121]
Intégration de l'électrodialyse et de la dialyse de Donnan	Eaux usées maricoles	-5.0 g/L (5 % salinité) -NH ₄ ⁺ /Na ⁺ = (1:10)	85.3%	720 min	Consommation d'énergie entre 1.029 × 10 ⁻³ et 0.279 × 10 ⁻³ kWh·mol ⁻¹	[133]
Électrodialyse à contacteurs membranaires à fibres creuses	Engrais liquide	-(NH ₄) HPO ₂ at 10.7% (w/w) nitrogen	85%	/	Tension appliquée : 7,5 V Consommation d'énergie : 1,3 kWh·kg ⁻¹ de sel	[134]
Oxydation de Fenton	Eaux usées colorées	-pH = 3 -Fe/H ₂ O ₂ = 3:3	75 % de NH ₄ et 78% de DCO	60 min	/	[135]
Oxydation Donnan dialyse /Fenton	Eaux usées de déchaulage	Dialyse Donnan -200 mg/L (NH ₄ ⁺) -pH = 5-8 -NH ₄ ⁺ /Na ⁺ = 2 Oxydation fenton -H ₂ O ₂ = 2g/L -Fe = 0.03g/L	94% de NH ₄ et 93% de DCO	DD: 600 min Oxydation fenton 120 min	/	[136]

Conclusion

Ce travail met en place une stratégie de traitement intégrée combinant la dialyse Donnan, avec une membrane échangeuse de cations monovalents, et l'oxydation par Fenton pour l'élimination séquentielle des ions ammonium et de la demande chimique en oxygène (DCO) dans des effluents réels de délimage issus de tanneries. La dialyse Donnan, opérée dans des conditions optimales (rapport Na⁺/NH₄⁺ = 2, pH entre 5 et 7), a permis d'atteindre jusqu'à 94% de récupération de l'ammonium, tandis que l'oxydation par Fenton, effectuée avec 2 g/L de

Chapitre V Application de la dialyse de donnan et l'oxydation Fenton pour une élimination successive de l'ammonium et de la DCO des effluents du bain de déchaulage

H₂O₂, 0,03 g/L de Fe²⁺ et un temps de réaction de 90 minutes, a permis une réduction de 97% de la DCO.

En tirant parti de la sélectivité des membranes monovalentes et du pouvoir oxydant du procédé Fenton, cette approche séquentielle offre des rendements élevés avec des exigences opérationnelles simples, une consommation réduite de produits chimiques et une grande adaptabilité aux variations de composition des effluents. Cette méthodologie constitue une solution scalable et durable pour les industries soumises à des normes strictes de rejet, ouvrant ainsi une voie prometteuse vers une gestion circulaire de l'eau dans le secteur du cuir et au-delà.

CHAPITRE VI

Décoloration des eaux usées de teinture du cuir à l'aide d'une résine échangeuse d'anions Purolite : étude expérimentale, théorique et de réutilisabilité

CHAPITRE VI Décoloration des eaux usées de teinture du cuir à l'aide d'une résine échangeuse d'anions Purolite : étude expérimentale, théorique et de réutilisabilité

Introduction

La fabrication du cuir occupe une place essentielle dans l'économie de nombreux pays à travers le monde, figurant parmi les plus grands secteurs industriels en termes de consommation d'eau et d'additifs chimiques. Ce secteur génère des volumes considérables d'eaux usées contenant des substances dangereuses telles que les sulfures, les acides, les sels, le chrome et surtout les colorants[83, 107, 108]. L'emploi de colorants lors de l'étape de teinture est crucial, car il détermine des caractéristiques fondamentales évaluées par les consommateurs, notamment la régularité de la couleur et l'homogénéité de la surface des produits finis. Ces colorants se distinguent par leur grande stabilité, leur forte visibilité et leur toxicité, même à faibles concentrations, combinées à une biodégradabilité limitée[137].

Les colorants acides sont particulièrement prisés dans les tanneries pour leur fixation efficace sur le cuir grâce à des interactions ioniques[138]. En Algérie, par exemple, plus de 90% des peaux sont colorées à l'aide de ce type de colorants, notamment avec le colorant MB-AFP135. L'unité EPE/SPA – ACED constitue un utilisateur majeur de ce colorant dans ses procédés de teinture. En conséquence, entre 10 et 15% de ces substances dangereuses se retrouvent dans les effluents de teinture du cuir[139, 140], provoquant une pollution directe des milieux aquatiques et mettant en péril la flore et la faune[141].

L'élimination des colorants représente donc un défi environnemental majeur. Divers procédés chimiques, physiques, biologiques et plus récemment basés sur des technologies propres émergentes – ont été développés et testés pour traiter la coloration des effluents industriels[142-145]. Parmi ces méthodes figurent la coagulation-floculation[146], la filtration membranaire[107, 147], l'adsorption[148], l'oxydation électrochimique[149] et l'oxydation biologique[150].

Différents matériaux ont également été utilisés comme adsorbants dans le traitement des eaux usées[151-153]. L'adsorption est considérée comme l'une des méthodes les plus simples, efficaces et faciles à mettre en œuvre pour l'élimination de la couleur [140, 154]. Plusieurs types d'adsorbants ont été explorés : le charbon actif [155], les nanomatériaux [138], la biomasse et le biochar[156], ainsi que les résines échangeuses d'ions [154, 157-159]. Bien que le charbon actif soit très performant pour l'élimination de divers colorants, son coût élevé et la difficulté de régénération limitent son usage systématique[160, 161]. À l'inverse, les résines échangeuses d'ions permettent d'obtenir une eau de haute qualité, tout en étant facilement régénérables sans perte de matériau adsorbant[139].

CHAPITRE VI Décoloration des eaux usées de teinture du cuir à l'aide d'une résine échangeuse d'anions Purolite : étude expérimentale, théorique et de réutilisabilité

Les résines échangeuses d'anions ont été écues de colorant[162, 163]. Ces interactions assurent une séparation efficace et durable des colorants présents dans les effluents.

À ce jour, peu d'études se sont penchées sur l'application pratique des résines échangeuses d'ions pour l'élimination des colorants anioniques issus des effluents réels de tanneries. À notre connaissance, aucune recherche antérieure n'a spécifiquement évalué l'efficacité de la résine Purolite A400E utilisée comme adsorbant selon la méthode par lots dans ce contexte particulier. Cette résine présente une stabilité chimique et physique élevée dans les plages de température concernées par le traitement des solutions aqueuses, ainsi qu'une bonne résistance à la dégradation oxydative et hydrolytique, garantissant sa durabilité dans divers procédés de traitement.

L'objectif de cette étude est d'évaluer les performances de la résine échangeuse d'anions Purolite A400 pour l'adsorption et l'élimination du colorant acide MB-AFP135 des effluents de teinture de cuir. La résine a d'abord été caractérisée par analyse FTIR afin d'observer les modifications structurales avant et après adsorption. Les expériences ont été conduites en mode discontinu sur des solutions synthétiques et des effluents réels de tannerie. Une série d'optimisations a permis d'identifier les paramètres essentiels influençant l'efficacité d'adsorption : le temps de contact, la dose d'adsorbant, le pH, la température, la concentration en colorant, la taille des particules et la présence de sels interférents. Enfin, la possibilité de réutilisation de la résine a fait l'objet d'une analyse approfondie dont les résultats sont discutés en détail.

VI. Matériels et méthodes

VI.1. Appareillage

Les concentrations du colorant acide MB-AFP135 ont été déterminées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Vis Shimadzu 1700. Les mesures de pH ont été effectuées à l'aide d'un pH-mètre WTW 270. L'identification des principaux groupes fonctionnels présents à la surface de la résine Purolite A400E a été réalisée par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), à l'aide d'un spectromètre NICOLET 380 FTIR, couvrant la plage spectrale de 600 à 4000 cm^{-1} en mode transmission.

CHAPITRE VI Décoloration des eaux usées de teinture du cuir à l'aide d'une résine échangeuse d'anions Purolite : étude expérimentale, théorique et de réutilisabilité

VI.2. Matériaux

VI.2.1. Colorant

Le MB-AFP135 est un colorant acide anionique de teinte noire, présentant une solubilité de 50 g·L⁻¹ dans l'eau à 20°C. Ce colorant a été fourni par une tannerie locale (Unité de Tannerie de Batna) et utilisé tel quel, sans étape préalable de purification. Une solution mère de MB-AFP135 a été préparée en dissolvant une masse précisément pesée de colorant dans 1 L d'eau distillée.

VI.2.2. Résine

La résine échangeuse d'anions utilisée dans cette étude est la Purolite A400E, une résine fortement basique possédant une matrice acrylique et une structure en gel de polystyrène réticulée au divinylbenzène (Tableau VI.1).

Tableau VI. 1. Les principales propriétés physico-chimiques du Purolite A400 E

Paramètre	Spécification
Type	Forte base
Matrice	Gel de polystyrène réticulé avec du divinylbenzène
Groupe fonctionnel	Ammonium quaternaire
Forme physique	Jaune pâle
Forme ionique	Forme chlorure Cl ⁻
Plage de stabilité en pH	0 - 14
Capacité totale	≥ 2.8 meq g ⁻¹
Taille des particules	300 to 1200 µm (intervalle)

VI.2. Méthodes

VI.2.1. Méthodes analytiques

Les concentrations du colorant MB-AFP135 ont été déterminées par mesure de l'absorbance à sa longueur d'onde caractéristique de 460 nm, à l'aide d'un spectrophotomètre UV/Vis. Une courbe d'étalonnage a été établie, révélant une corrélation linéaire entre l'absorbance et la

CHAPITRE VI Décoloration des eaux usées de teinture du cuir à l'aide d'une résine échangeuse d'anions Purolite : étude expérimentale, théorique et de réutilisabilité

concentration. Le pourcentage d'élimination du colorant MB-AFP135 (R%) à l'équilibre a été calculé selon l'équation (1) :

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

Où :

- C_0 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) correspond à la concentration initiale du colorant MB-AFP135,
- C_e ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) représente la concentration du colorant à l'équilibre.

La capacité d'adsorption de la résine Purolite A400E (q_e , $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) a été calculée à l'aide de l'équation (2) :

$$q_e(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}) = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (2)$$

Où :

- C_t ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) désigne la concentration du colorant MB-AFP135 à un instant donné,
- C_0 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) la concentration initiale,
- $V(\text{L})$ le volume de la solution colorée,
- $m(\text{g})$ la masse de résine utilisée.

VI.2.1. Adsorption en mode discontinu

Dans cette étude, des essais d'adsorption en mode discontinu ont été réalisés afin d'optimiser plusieurs paramètres influençant le processus, notamment le temps de contact initial, la dose de résine, le pH, la température, la concentration en colorant, la taille des particules de l'adsorbant et la présence de sels interférents.

Pour chaque expérience, une quantité déterminée de résine Purolite A400E a été introduite dans 100 mL de solution de colorant MB-AFP135 à différentes concentrations, placée dans des fioles d'Erlenmeyer à température ambiante. Les mélanges ont été agités à l'aide d'agitateurs magnétiques pendant le temps et à la température fixés, jusqu'à l'atteinte de l'état d'équilibre.

CHAPITRE VI Décoloration des eaux usées de teinture du cuir à l'aide d'une résine échangeuse d'anions Purolite : étude expérimentale, théorique et de réutilisabilité

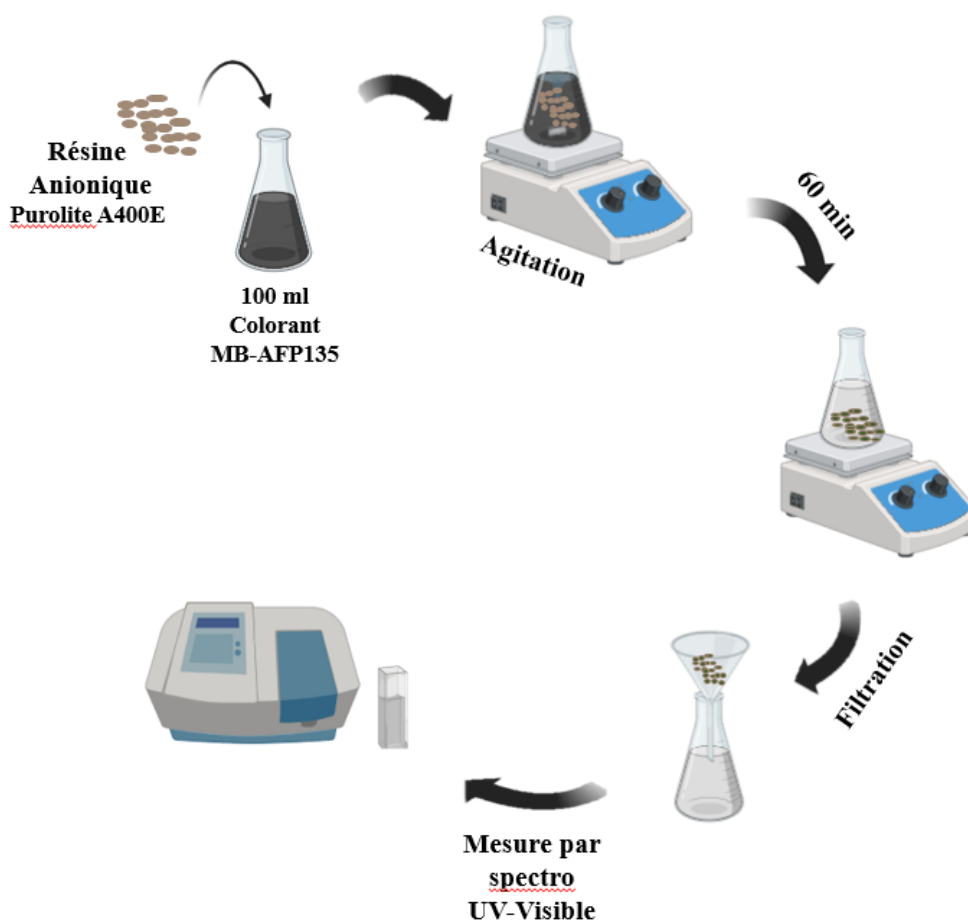


Figure VI. 1. Schéma représente les étapes d'élimination de colorant MB-AFP 135

VI.3. Résultats et discussion

VI.3.1. Caractérisation par spectres FTIR

Les spectres infrarouges à transformée de Fourier (FTIR) de la résine Purolite A400E, enregistrés avant et après adsorption du colorant MB-AFP135 (Figure.VI.1), révèlent des modifications significatives de la structure chimique de la résine après adsorption.

Le pic à 3410 cm^{-1} , attribué aux vibrations d'élongation O–H caractéristiques des molécules d'eau [164, 165], présente une diminution d'intensité après adsorption. Cela suggère une réduction de la teneur en eau à la surface de la résine, vraisemblablement liée au remplacement des molécules d'eau par les molécules de colorant.

Par ailleurs, les pics situés à 2935 cm^{-1} et 2854 cm^{-1} , correspondant aux vibrations d'élongation C–H dans les chaînes aliphatique [166], sont présents dans les deux spectres, avec des légers décalages d'intensité et de position. Ces variations pourraient traduire des interactions

CHAPITRE VI Décoloration des eaux usées de teinture du cuir à l'aide d'une résine échangeuse d'anions Purolite : étude expérimentale, théorique et de réutilisabilité

spécifiques entre la résine et le colorant, modifiant ainsi l'environnement hydrocarboné de la matrice résinique.

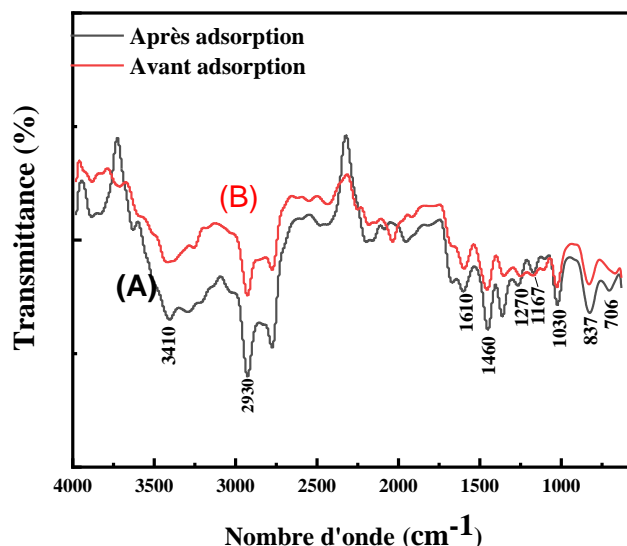


Figure VI. 2. Spectres FTIR de la résine Purolite A400E (A) après adsorption et (B) avant adsorption du colorant MB-AFP135

Les pics observés à 1590 cm⁻¹ et 1459 cm⁻¹ sont attribuables aux vibrations de flexion des liaisons N-H et aux étirements C=N, indiquant la présence de groupes amines (Coşkun et al., 2021). Le déplacement et la variation de ces pics suggèrent que ces groupes amines de la résine interviennent dans le processus d'adsorption, probablement par des interactions ioniques avec les groupes acides du colorant.

Un nouveau pic apparaît à 1167 cm⁻¹, correspondant aux vibrations asymétriques d'étirement S=O dans les groupes R-SO₂-N, ce qui indique la participation du colorant au processus d'adsorption [157].

Le pic à 1033 cm⁻¹, typiquement associé à l'étirement S=O dans les groupes sulfoniques, présente des modifications importantes, ce qui implique des interactions entre les groupes sulfonyle du colorant et les groupes fonctionnels de la résine [157].

Enfin, la région spectrale située en dessous de 1000 cm⁻¹ montre des altérations généralement attribuées aux vibrations d'étirement C-S dans les thiols ou autres groupes soufrés [167], suggérant des interactions entre les groupes soufrés du colorant et la structure de la résine.

CHAPITRE VI Décoloration des eaux usées de teinture du cuir à l'aide d'une résine échangeuse d'anions Purolite : étude expérimentale, théorique et de réutilisabilité

VI.3.2. Paramètres d'adsorption

VI.3.2.1. Effet du temps de contact

L'effet du temps de contact sur la capacité d'adsorption a été étudié en mesurant l'efficacité d'élimination du colorant sur des durées variant de 5 à 300 minutes. Pour cette expérience, 0,5 g de résine Purolite A400E ont été mis en contact avec 100 mL d'une solution de colorant MB-AFP135 à $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, à température ambiante et sans modification du pH de la solution.

Comme le montre la Figure VI.3, la capacité d'adsorption de la résine Purolite A400E augmente nettement durant les 60 premières minutes, puis atteint progressivement un plateau correspondant à l'état d'équilibre. Cette tendance s'explique par la disponibilité initiale importante des sites actifs d'adsorption à la surface de la résine, qui diminue ensuite au fur et à mesure de leur occupation par les molécules de colorant [168, 169]. Un comportement similaire a été observé dans la littérature pour les résines échangeuses d'anions de type Amberlite, indiquant un mécanisme d'adsorption comparable [170].

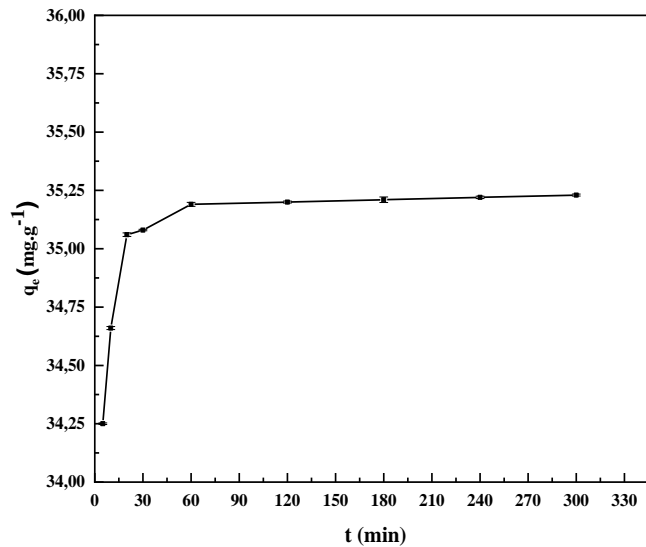


Figure VI. 3.Effet du temps de contact de la capacité d'adsorption du colorant MB-AFP135
(Concentration initiale de colorant : $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. pH: 7.90. Température : 25°C . vitesse d'agitation :
250 rpm. Dose de la résine : 0.5g)

CHAPITRE VI Décoloration des eaux usées de teinture du cuir à l'aide d'une résine échangeuse d'anions Purolite : étude expérimentale, théorique et de réutilisabilité

VI.3.2.2. Effet de la dose de résine

L'effet de la dose de résine sur l'élimination du colorant MB-AFP135 a été étudié en faisant varier la quantité de résine Purolite A400E de 0,5 g à 5 g, avec une concentration en colorant de $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, un temps de contact à l'équilibre de 60 minutes, et à température ambiante.

Les résultats présentés à la Figure VI.4 mettent clairement en évidence une relation inversement proportionnelle entre la capacité d'adsorption de la résine Purolite A400E et l'augmentation de la masse d'adsorbant. En effet, l'accroissement de la dose de résine de 0,5 à 5 g s'accompagne d'une diminution de la capacité d'adsorption de 35 à 10 mg g^{-1} . La réduction de la capacité d'adsorption aux doses élevées de résine peut être interprétée par la diminution de la surface effective participant au processus d'adsorption, due au fait que certains sites d'adsorption demeurent insaturés tout au long du processus [171-173]. Dans la plage étudiée, une dose de 0,5 g a été identifiée comme la dose optimale de résine.

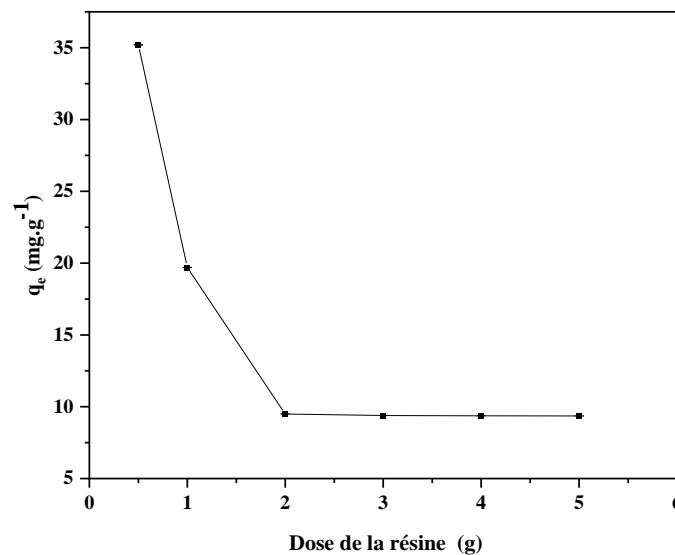


Figure VI. 4.Effet de la dose de la résine purolite A400 E sur l'adsorption du colorant MB-AFP135 (pH: 7.9. Température: 25 C° . Concentration initial: $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Vitesse d'agitation: 250 rpm. Le temps de contact: 120 min)

VI.3.2.3. Effet de pH de la solution

Le pH de la solution influence de manière significative le processus d'adsorption [172, 174, 175]. Il agit sur la charge de surface de l'adsorbant, le degré d'ionisation de celui-ci, ainsi que

CHAPITRE VI Décoloration des eaux usées de teinture du cuir à l'aide d'une résine échangeuse d'anions Purolite : étude expérimentale, théorique et de réutilisabilité

la distribution des espèces colorantes en solution aqueuse. Pour étudier l'effet du pH sur la capacité d'adsorption du colorant MB-AFP135 par la résine Purolite A400E, des expériences en mode batch ont été menées avec une concentration fixée de $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, sur une plage de pH allant de 2 à 10.

La Figure.VI.2 montre que les propriétés adsorptives de la résine Purolite A400E vis-à-vis du colorant acide noir MB-AFP135 sont indépendantes du pH. Cette observation indique que les variations de pH n'ont pas d'influence significative sur la capacité de la résine à capter le colorant. Purolite A400E est une résine échangeuse d'anions de base forte, caractérisée par des groupes fonctionnels complètement dissociés sur une très large plage de pH (de 0 à 14). Elle ne dépend donc pas de la protonation pour conserver sa charge positive. Cette propriété unique permet des interactions électrostatiques puissantes entre la surface chargée positivement de la résine et les molécules de colorant chargées négativement, ce qui renforce son efficacité d'adsorption. Ces résultats sont cohérents avec des études antérieures montrant que l'adsorption des colorants sur des échangeurs d'anions de base forte est largement indépendante du pH [176, 177].

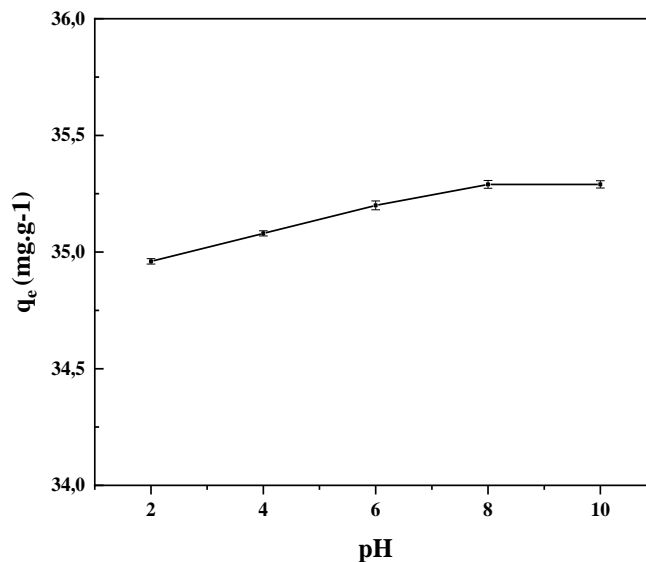


Figure VI.5.Effet du pH sur la capacité d'adsorption du colorant MB-AFP135

($200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 250 tr/min, temps de contact : 60 min, dose de résine : 0,5 g, à température ambiante)

VI.3.2.4. Effet de la température

La Figure.VI.3 illustre l'effet de la température sur la capacité d'adsorption du colorant MB-AFP135 par la résine Purolite A400E, sur une plage de température allant de 293 à 333 K. Les résultats montrent clairement que la capacité d'adsorption à l'équilibre modérément augmente lorsque la température passe de 293 K à 323 K. Cet effet positif de la température sur l'adsorption peut être attribué à plusieurs facteurs. Une élévation de la température favorise le taux de diffusion des molécules de colorant à travers la couche limite, probablement en raison d'une diminution de la viscosité de la solution et d'une meilleure diffusivité moléculaire.

De plus, l'augmentation de l'adsorption avec la température pourrait s'expliquer par un accroissement du nombre de sites actifs disponibles à la surface de la résine, ainsi que par une augmentation de la porosité et du volume total des pores de l'adsorbant [157, 178]. Au-delà de 323 K, la capacité d'adsorption reste constante. Ces observations indiquent également que le processus d'adsorption présente un caractère endothermique. Des études antérieures ont déjà rapporté la nature endothermique de l'adsorption des colorants acides sur des résines échangeuses d'anions [154, 170].

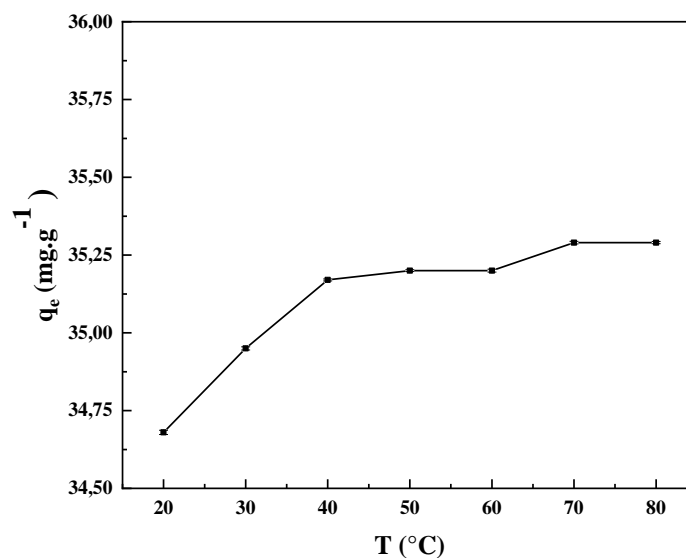


Figure VI.6.Effet de la température sur la capacité d'adsorption du colorant MB-AFP135
(200 mg•L⁻¹, 250 tr/min, temps de contact : 60 min, dose de résine : 0,5 g, pH : 7,90)

CHAPITRE VI Décoloration des eaux usées de teinture du cuir à l'aide d'une résine échangeuse d'anions Purolite : étude expérimentale, théorique et de réutilisabilité

VI.3.2.5. Effet de la concentration initiale du colorant MB-AFP135

Pour étudier l'influence de la concentration initiale du colorant MB-AFP135 sur la capacité d'adsorption, des expériences ont été réalisées avec différentes concentrations initiales de colorant, en utilisant 0,5 g de résine Purolite A400E (temps de contact : 60 minutes à température ambiante).

Les résultats présentés à la Figure.VI.7 montrent une interaction significative entre l'adsorbant et l'adsorbant à mesure que la concentration initiale du colorant augmente. Plus précisément, la capacité d'adsorption de la résine Purolite A400E est passée de 8,6 à 256,6 mg·g⁻¹ lorsque la concentration initiale du colorant est passée de 50 à 1500 mg·L⁻¹.

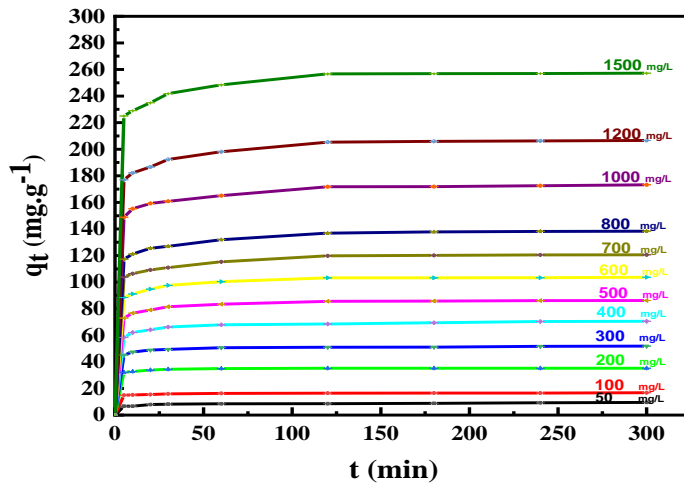


Figure VI.7. Evolution de la capacité d'adsorption en fonction du temps de contact et de la concentration initiale en MB-AFP135

(Vitesse d'agitation : 250 tr/min, dose de résine : 0,5 g, pH : 7,90, à température ambiante)

En effet, l'augmentation de la concentration initiale en colorant renforce le gradient de concentration, qui constitue la force motrice du transfert diffusif de masse, conformément aux lois de Fick. Ce gradient renforcé facilite le dépassement de la résistance au transfert de masse du soluté vers la surface de l'adsorbant [164].

VI.3.2.6. Effet de la taille des particules de l'adsorbant

Dans les processus d'adsorption, des particules d'adsorbant de plus petite taille offrent une surface spécifique plus grande, ce qui améliore l'efficacité de l'adsorption. Cet effet est particulièrement important en ce qui concerne la durée nécessaire pour atteindre l'équilibre.

CHAPITRE VI Décoloration des eaux usées de teinture du cuir à l'aide d'une résine échangeuse d'anions Purolite : étude expérimentale, théorique et de réutilisabilité

Pour comparer les performances d'adsorption de la résine dans son état brut à celles de la résine broyée, des expériences rapides en mode batch ont été réalisées dans des conditions optimales.

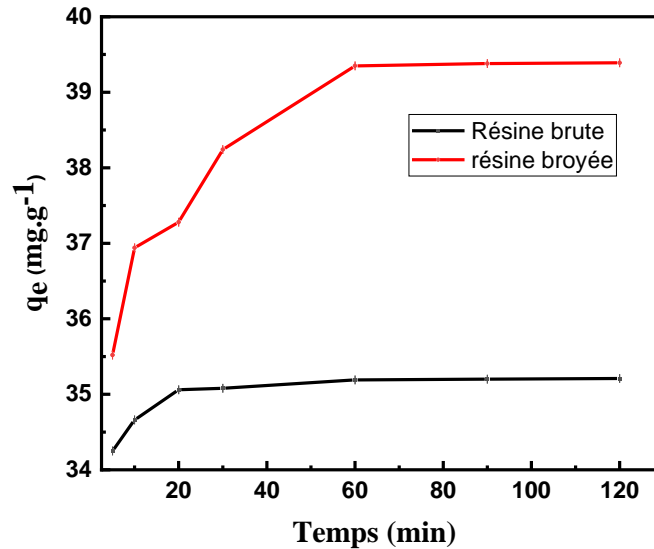


Figure VI.8. Expériences par lots pour comparer l'efficacité d'adsorption de la résine brute par rapport à la résine broyée dans des conditions optimales

Le graphique présenté ci-dessus (Figure.VI.4.) montre une amélioration modérée de la capacité d'adsorption pour la résine broyée, passant de 35 à 39 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$. De plus, le pourcentage d'élimination à l'équilibre s'est amélioré, passant de 88% à 98% avec la réduction de la taille des particules. Cette amélioration peut s'expliquer par le fait que en diminuant la taille des particules la surface active de l'adsorbant augmente et les trajectoires de diffusion sont plus courtes comparées à des particules de plus grande taille avec une même masse [179].

Par ailleurs, la Figure VI.8 indique que le temps d'équilibre de 60 minutes est resté constant pour les deux tailles de particules. Cela suggère que le temps d'atteinte de l'équilibre est principalement régi par les caractéristiques des surfaces de l'adsorbant et de l'adsorbat, plutôt que par la taille des particules. Ce résultat met également en lumière des opportunités potentielles pour le réemploi des résines usagées, notamment celles utilisées dans les procédés de déminéralisation, pour des applications d'élimination des colorants.

CHAPITRE VI Décoloration des eaux usées de teinture du cuir à l'aide d'une résine échangeuse d'anions Purolite : étude expérimentale, théorique et de réutilisabilité

VI.3.2.7. Effet des sels interférents

Les effluents de teinture contiennent diverses substances chimiques, notamment plusieurs types de sels tels que le Na_2SO_4 et le NaCl . Dans les tanneries, ces sels sont ajoutés au bain de teinture pour ajuster le pH, accélérer le taux de teinture et favoriser la migration des anions colorants vers la surface des fibres [180]. Il est donc essentiel de comprendre leur impact sur l'adsorption des colorants.

L'effet du Na_2SO_4 (à $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) sur le processus d'adsorption du colorant MB-AFP135 sur la résine Purolite a été étudié avec une concentration initiale de colorant fixée à $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Les résultats, présentés à la Figure.VI.9, indiquent que la présence de Na_2SO_4 n'affecte pas significativement la capacité d'adsorption du colorant. [154] a également observé que le Na_2SO_4 et l'acide acétique (CH_3COOH) avaient un effet négligeable sur l'adsorption des colorants acides par les résines anioniques. Cela suggère que la résine échangeuse d'anions fortement basique Purolite A400E peut efficacement adsorber les colorants présents dans les eaux usées, même en présence de concentrations spécifiques de sels.

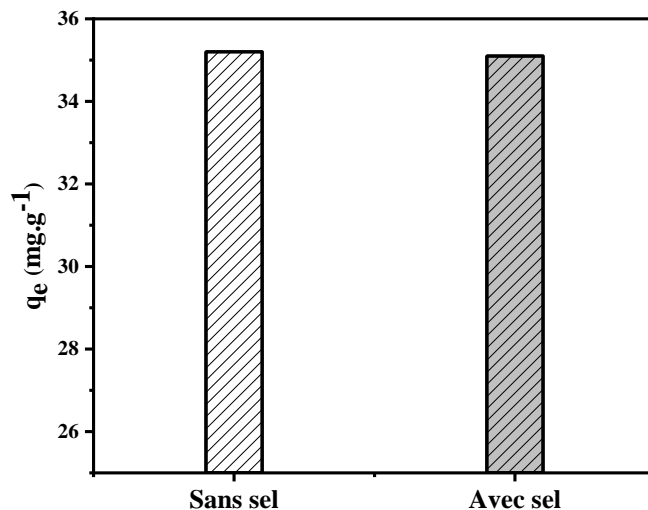


Figure VI.9. Effet de Na_2SO_4 sur l'adsorption de MB-AFP135 sur résine Purolite A400 ; ($200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de colorants, $0,5 \text{ g}$ de résine, pH 7,9, temps de contact 60 min à température ambiante).

VI.3.3. Isotherme d'adsorption

Pour mieux comprendre le mécanisme d'élimination des colorants, les données d'adsorption ont été analysées à l'aide des modèles d'isothermes de Langmuir, Freundlich et Temkin [181]. Les équations correspondantes sont les suivantes :

$$\text{Modèle de Langmuir: } \frac{1}{q_e} = \frac{1}{k_l q_l} \cdot \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_l} \quad (3)$$

$$\text{Modèle de Freundlich : } \ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (4)$$

$$\text{Modèle de Temkin : } q_e = B \ln A + B \ln C_e \quad (5)$$

où :

- q_e ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) est la capacité d'adsorption à l'équilibre,
- C_e ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) est la concentration en colorant à l'équilibre,
- q_m ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) est la capacité maximale d'adsorption de l'adsorbant,
- K_L est la constante de Langmuir,
- K_F est la constante d'adsorption Freundlich,
- n est un paramètre indiquant le degré de favorabilité du système adsorbant-adsorbat,
- B représente la chaleur de liaison maximale lors de la sorption ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$),
- A est un facteur lié à l'énergie maximale de liaison ($\text{L} \cdot \text{g}^{-1}$).

Les expériences d'équilibre ont été réalisées dans des conditions optimales, avec des concentrations initiales de colorant variant de 50 à 1500 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$. Les représentations linéaires des isothermes selon ces modèles sont illustrées en Figure.VI.5. (a-c). Les paramètres d'adsorption calculés sont résumés dans le Tableau VI.2

CHAPITRE VI Décoloration des eaux usées de teinture du cuir à l'aide d'une résine échangeuse d'anions Purolite : étude expérimentale, théorique et de réutilisabilité

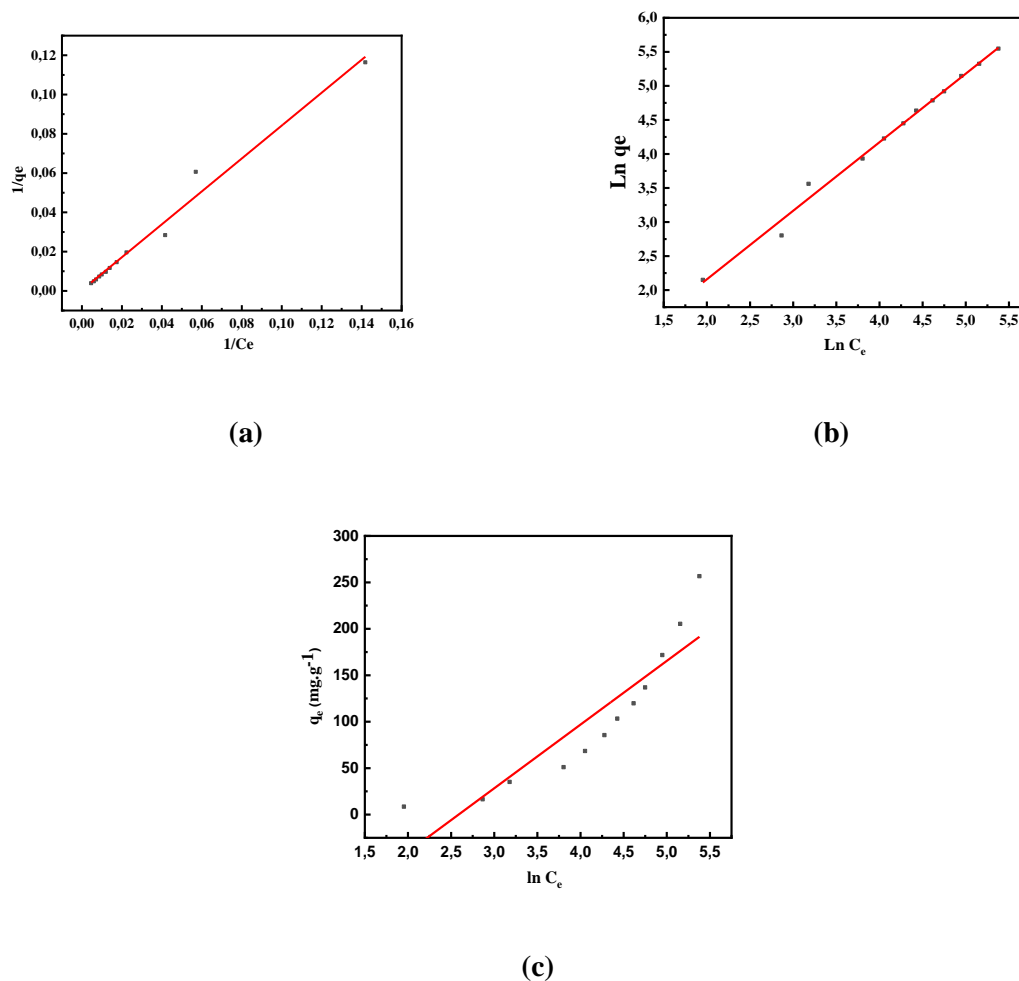


Figure VI.10 .Isothermes d'adsorption de Langmuir (a), de Freundlich(b) et de Temkin(c) pour la résine purolite

Tableau VI. 2.Les valeurs de paramètres des modèles d'isothermes étudiés :

Langmuir	$q_{\max} = 2616.794 \text{ mg.g}^{-1}$
	$K_L = 0.000456 \text{ L.mg}^{-1}$
	$R^2 = 0.990$
Freundlich	$K_F = 1.396$
	$1/n = 1.007$
	$R^2 = 0.980$
Temkin	$A = 0.075 \text{ L.mg}^{-1}$
	$B = 68.572 \text{ J.mol}^{-1}$
	$R^2 = 0.793$

Le modèle de Langmuir s'est révélé le plus précis pour ajuster les données, comme l'atteste le coefficient de corrélation élevé ($R^2 = 0,990$), ce qui suggère que le processus de décoloration suit

CHAPITRE VI Décoloration des eaux usées de teinture du cuir à l'aide d'une résine échangeuse d'anions Purolite : étude expérimentale, théorique et de réutilisabilité

un mécanisme d'adsorption monomoléculaire uniforme. Le facteur de séparation R_L pour le colorant MB-AFP135 a été calculé à 0,6 (avec $0 < R_L < 1$), confirmant que la résine Purolite A400E est un adsorbant efficace pour ce colorant anionique. De plus, la capacité maximale d'adsorption de la résine a été déterminée à 2616,794 mg·g⁻¹.

VI.3.4. Cinétique d'adsorption

Pour élucider la cinétique d'adsorption du colorant MB-AFP135 sur la résine Purolite A400E, les modèles pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre ont été utilisés. Les équations associées à ces modèles, suivant [182], sont exprimées comme suit

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (6)$$

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (7)$$

L'application des conditions aux limites ($q_t=0$ à $t=0$) conduit aux équations (8) et (9) respectivement :

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (8)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (9)$$

Dans ces équations, k_1 (min⁻¹) et k_2 (g·mg⁻¹·min⁻¹) représentent respectivement les constantes de vitesse des modèles pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre. q_e et q_t (mg·g⁻¹) correspondent aux quantités de colorant MB-AFP135 adsorbées à l'équilibre et au temps t .

En traçant $\log(q_e - q_t)$ en fonction du temps pour le modèle pseudo-premier ordre et $t/q_t/q_t$ en fonction du temps pour le modèle pseudo-second ordre, les coefficients de corrélation ont été calculés.

Les résultats présentés en Figure VI.11 (a-b) et résumés dans le Tableau VI.3 montrent que le modèle pseudo-second ordre décrit le mieux les cinétiques d'adsorption, comme l'atteste un coefficient de corrélation élevé ($R^2 > 0,999$). Les paramètres cinétiques calculés sont détaillés dans ce tableau. La comparaison entre les valeurs expérimentales q_e^{exp} et calculées q_e^{calc} confirme que le modèle cinétique pseudo-second ordre décrit avec précision le processus d'adsorption.

CHAPITRE VI Décoloration des eaux usées de teinture du cuir à l'aide d'une résine échangeuse d'anions Purolite : étude expérimentale, théorique et de réutilisabilité

Ces résultats suggèrent que le mécanisme d'adsorption est principalement gouverné par un phénomène de chimisorption.

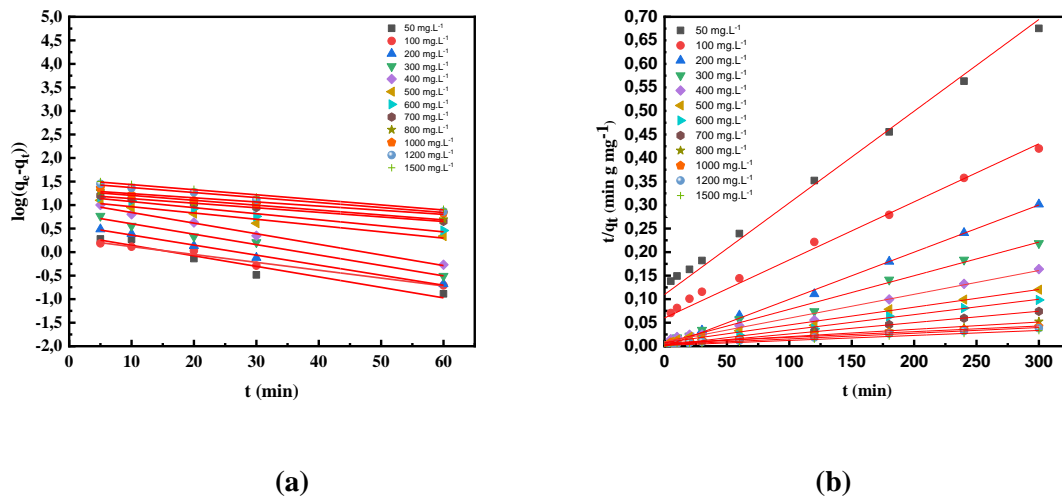


Figure VI.11. Représentation des modèles cinétiques pseudo-premier ordre (a) and pseudo-second ordre (b)

Tableau VI. 3. Tableau des paramètres cinétiques de l'élimination de colorant

Concentration (mg.L ⁻¹)	$q_e(\text{exp})$ (mg.g ⁻¹)	Cinétique de Pseudo premier- ordre			Cinétique de Pseudo second- ordre		
		$q_e(\text{cal})$ (mg.g ⁻¹)	K_1 (min ⁻¹)	R^2	$q_e(\text{cal})$ (mg.g ⁻¹)	K_2 (g.mg.min ⁻¹)	R^2
50	8.59	2.330	0.0514	0.919	9.463	0.00750	0.998
100	16.49	1.922	0.0385	0.972	16.779	0.02700	0.999
200	35.20	3.764	0.0491	0.992	35.323	0.06405	1
300	51.03	6.666	0.0510	0.919	51.948	0.03035	0.999
400	68.49	11.675	0.0520	0.972	70.822	0.01973	0.999
500	85.60	12.531	0.0307	0.992	86.655	0.02589	0.999
600	103.28	15.936	0.0296	0.986	104.167	0.02618	0.999
700	119.80	17.139	0.0224	0.992	121.359	0.02149	0.999
800	136.92	20.354	0.0239	0.947	139.276	0.02030	0.999
1000	171.81	21.419	0.0203	0.977	173.913	0.02273	0.999
1200	205.33	30.049	0.0244	0.996	207.900	0.02262	0.999
1500	256.66	34.842	0.0248	0.978	258.398	0.02688	0.999

CHAPITRE VI Décoloration des eaux usées de teinture du cuir à l'aide d'une résine échangeuse d'anions Purolite : étude expérimentale, théorique et de réutilisabilité

VI.3.4. Etude thermodynamique

Les paramètres thermodynamiques d'adsorption, à savoir l'énergie libre de Gibbs (ΔG°), l'entropie (ΔS°) et l'enthalpie (ΔH°), associés à l'adsorption du colorant MB-AFP135 sur la résine Purolite A400 E, ont été déterminés en appliquant l'équation de l'énergie libre de Gibbs ainsi que l'équation de Van't Hoff.

L'énergie libre de Gibbs relative au processus d'adsorption est calculée selon l'équation (6)

$$\begin{aligned}\Delta G^\circ &= -RT \ln K_d & (10) \\ &= -RT \ln \frac{q_e}{C_e}\end{aligned}$$

Equation de Van't Hoff :

$$\begin{aligned}\ln K_d &= \frac{-\Delta G^\circ}{RT} & (11) \\ &= \frac{-\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R}\end{aligned}$$

où K_d correspond à la constante de distribution ($L \cdot g^{-1}$). Les valeurs de ΔH° et ΔS° peuvent être obtenues à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la droite représentant $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ Figure VI.12. Les paramètres thermodynamiques calculés sont regroupés dans le tableau.VI.3

Il ressort des résultats que les valeurs négatives de ΔG° indiquent que l'adsorption du MB-AFP135 est un processus spontané. De plus, la diminution de ΔG° avec l'élévation de la température suggère que des températures plus élevées favorisent l'adsorption. La valeur positive de ΔH° confirme que le phénomène est de nature endothermique, tandis que la valeur positive de ΔS° traduit une augmentation du degré de désordre à l'interface solide-liquide et une meilleure stabilité du système, ce qui renforce la spontanéité du processus d'adsorption

CHAPITRE VI Décoloration des eaux usées de teinture du cuir à l'aide d'une résine échangeuse d'anions Purolite : étude expérimentale, théorique et de réutilisabilité

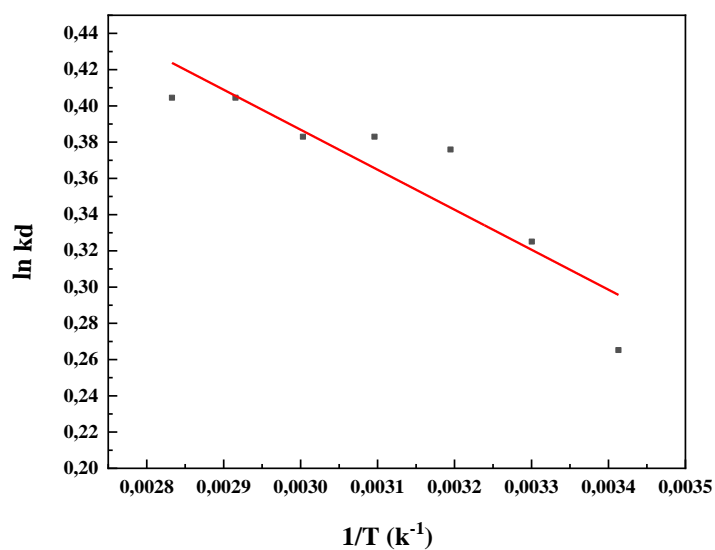


Figure VI.12 .Graphique linéaire de l'équation de Van't Hof, ln Kd en fonction de 1/T pour l'adsorption de MB-AFP135 sur la résine Purolite A400E

Tableau VI. 4.les paramètres thermodynamiques pour le colorant sur l'adsorption de la resine purolite A400E

Adsorbents	Paramètres thermodynamiques et coefficients de régression		
	ΔH° (J.mol ⁻¹)	ΔS° (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	R ²
Purolite A400 E	1835.03	8.721	0.804

CHAPITRE VI Décoloration des eaux usées de teinture du cuir à l'aide d'une résine échangeuse d'anions Purolite : étude expérimentale, théorique et de réutilisabilité

Tableau VI. 5. Valeurs des paramètres thermodynamiques

Température K°	ΔG° (J mol ⁻¹)	ΔH° (J mol ⁻¹)	ΔS° (J mol ⁻¹ k ⁻¹)	R ²
293	-646.154			
303	-818.954			
313	-978.221			
323	-1028.496	1835.03	8.721	0.804
333	-1060.338			
343	-1153.439			
353	-1187.067			

VI.3.5. Étude de désorption du colorant MB-AFP135

La durabilité et la recyclabilité des résines échangeuses d'ions en tant qu'adsorbants constituent des facteurs cruciaux, notamment pour des applications à grande échelle. Afin d'évaluer la réutilisabilité de la résine Purolite A400E, le colorant MB-AFP135 a été désorbé à l'aide d'une solution régénérante composée d'HCl 0,1 M dans 50% de méthanol. La résine régénérée a ensuite été réutilisée lors de cycles d'adsorption supplémentaires.

Les données présentées à la Figure VI.13 indiquent une baisse modérée de la capacité d'adsorption au cours des quatre premiers cycles, suggérant que la résine Purolite A400E conserve une efficacité satisfaisante pendant au moins quatre cycles de réutilisation.

CHAPITRE VI Décoloration des eaux usées de teinture du cuir à l'aide d'une résine échangeuse d'anions Purolite : étude expérimentale, théorique et de réutilisabilité

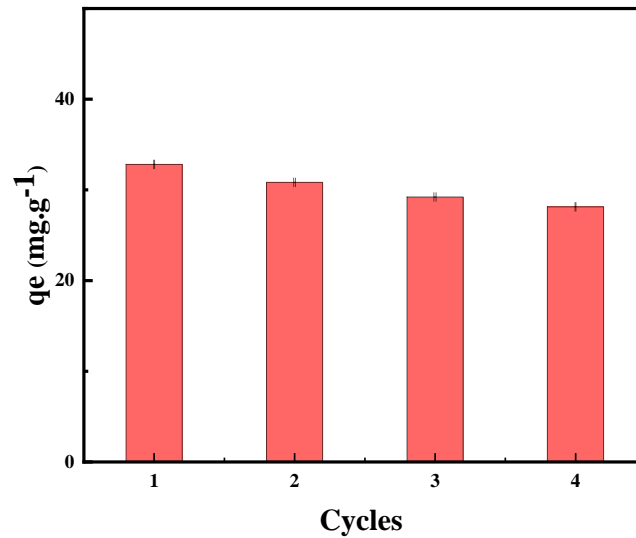


Figure VI.13.Cycles d'adsorption/désorption du MB-AFP135 sur résine Purolite A400E

VI.3.5 Traitement d'effluents reels

La capacité adsorptive de la résine étudiée a été évaluée pour la décoloration d'un effluent réel de teinture provenant des eaux usées d'une tannerie à l'unité de Batna en Algérie. Lors de cette expérimentation, une dose de $5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de résine Purolite A400E a été ajoutée à un échantillon d'effluent de bain de teinture de tannage.

Les analyses spectrophotométriques et visuelles ont montré que les colorants non absorbés par le cuir dans l'effluent ont été en grande partie retenus par la résine utilisée. Cependant, une décoloration complète n'a pas été atteinte, probablement en raison de la présence d'additifs intervenants qui entravent la diffusion des colorants dans la résine. Néanmoins, une décoloration significative d'environ 94% a été obtenue après 60 minutes de contact (Tableau VI.5)

L'efficacité pratique de la résine dans le traitement des eaux usées a été confirmée par des réductions notables des indicateurs chimiques clés. Plus précisément, le carbone organique dissous (COD) a diminué d'environ 90%, la conductivité a baissé de près de 91%, et la turbidité, initialement élevée (2250 NTU), indiquant une forte présence de suspensions diminuant la clarté de l'eau, a été réduite de 99%.

CHAPITRE VI Décoloration des eaux usées de teinture du cuir à l'aide d'une résine échangeuse d'anions Purolite : étude expérimentale, théorique et de réutilisabilité

Tableau VI. 6. Caractérisation des effluents de colorant du cuir avant et après l'essai par lots

Paramètre	Avant traitement	Après traitement
pH	5.6	8.10
Conductivité (mS cm ⁻¹)	18.04	1.53
DCO (mg L ⁻¹)	4530.54	486.11
Concentration de colorant (mg L ⁻¹)	210.31	12.62
Turbidité (NTU)	2250	10.28
Coleur	Noir	transparent

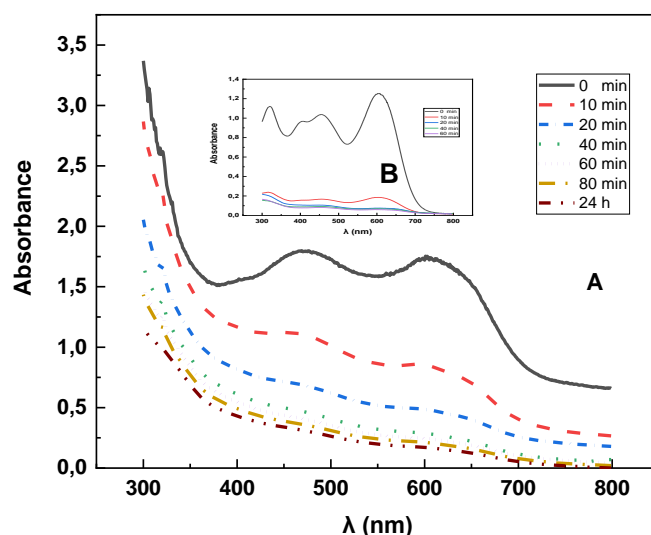


Figure VI.14. Spectres UV-visibles de (A) eaux usées réelles de colorant de tanneries et (B) des eaux usées de colorants synthétiques, traitées par Purolite A400E (dose de résine 5 g L⁻¹)

La Figure VI.14 (B) présente les spectres d'absorbance des eaux usées synthétiques avant et après le processus d'adsorption, montrant une élimination totale des principaux pics d'absorbance dans le domaine visible ainsi que des changements spectroscopiques significatifs. L'échangeur d'anions révèle son efficacité dans l'élimination de la couleur, atteignant un taux de suppression de 96,82% en seulement 10 minutes. L'adsorption atteint l'équilibre après environ 60 minutes de contact, avec un taux de décoloration supérieur à 98,51%.

CHAPITRE VI Décoloration des eaux usées de teinture du cuir à l'aide d'une résine échangeuse d'anions Purolite : étude expérimentale, théorique et de réutilisabilité

De plus, l'analyse des spectres UV-Visible (Figure.VI.14 (A)) montre que l'adsorption des eaux usées réelles de la tannerie sur la résine Purolite A400E est efficace, avec une réduction de la couleur de 79,14% après 10 minutes. Une diminution notable de la couleur, à hauteur de 93,08%, est observée après 80 minutes. Toutefois, une augmentation prolongée du temps de contact n'améliore pas significativement la décoloration, avec un taux d'élimination de 94% enregistré après 24 heures.

Comparée à d'autres résines échangeuses d'anions rapportées récemment dans la littérature (voir Tableau 6), la résine Purolite A400E se distingue par ses performances remarquables, avec une capacité d'adsorption de 2617 mg·g⁻¹. En résumé, la résine Purolite A400E montre un fort potentiel en tant qu'adsorbant particulièrement adapté à l'élimination de la couleur des eaux usées.

Tableau VI. 7.Capacité d'adsorption de différente résine anionique

Résine anionique	colorants	Capacité d'adsorption (mg g⁻¹)	Référence
Purolite A-850	Blue Acid 29	83.303	[177]
Amberlite IRC-50	Methyl orange	8.76	[183]
Amberlite IRA-958	Acid Orange 7	1370	[184]
Amberlite FPA-98	Acid Orange 7	200	[185]
Amberlite IRA 402	Acid Blue 113	130	[186]
Purolite A 400 E	MB-AFP135	2616.794	[187]

CHAPITRE VI Décoloration des eaux usées de teinture du cuir à l'aide d'une résine échangeuse d'anions Purolite : étude expérimentale, théorique et de réutilisabilité

Conclusion

Cette étude a exploré le potentiel de la résine échangeuse d'anions fortement basique Purolite A-400E pour l'élimination efficace du colorant MB-AFP135 tant des effluents synthétiques que réels issus de la teinture du cuir. Les résultats apportent des perspectives précises sur ses performances et son applicabilité aux procédés de décoloration.

L'analyse comparative des spectres FTIR avant et après adsorption a permis de mieux comprendre les mécanismes de sorption, confirmant l'efficacité de la résine Purolite A400E. Des expérimentations en batch ont étudié l'influence de variables opérationnelles majeures telles que le pH (de 2 à 10), la dose d'adsorbant (0,5 à 5 g), la température (293-353 K), le temps de contact (0-300 min) et la concentration initiale en colorant (50-1500 mg·L⁻¹). La capacité maximale d'adsorption a atteint 2616,794 mg·g⁻¹, avec une robustesse notable de la résine face aux variations de pH et à la présence de sels (Na₂SO₄).

La réduction de la taille des particules de résine a légèrement amélioré la capacité d'adsorption à l'équilibre, attestant l'impact positif d'une surface spécifique plus importante sur l'efficience du procédé. La cinétique d'adsorption du MB-AFP135 est modélisée avec précision par le modèle pseudo-second ordre tandis que les données d'équilibre s'ajustent parfaitement au modèle d'isotherme de Langmuir, validant un mécanisme d'adsorption monomoléculaire uniforme. La capacité maximale mesurée s'élève à 2617 mg·g⁻¹, avec un facteur de séparation indiquant une adsorption favorable.

Les cycles de désorption réalisés avec une solution d'HCl 0,1 M en 50% de méthanol ont démontré la stabilité et la réutilisabilité de la résine sur au moins quatre cycles successifs, un aspect fondamental pour la viabilité industrielle, bien que l'impact économique de cet agent régénérant justifie des recherches complémentaires.

L'application sur des eaux usées réelles de tannerie a révélé une efficacité substantielle, avec une réduction colorimétrique autour de 94% en conditions optimales, et des diminutions significatives du carbone organique dissous, de la conductivité, et de la turbidité, attestant de l'efficacité globale du traitement.

Enfin, l'analyse spectrale UV-Visible confirme la rapidité et la robustesse du procédé, avec plus de 96% de décoloration des effluents synthétiques en 10 minutes et des performances

CHAPITRE VI Décoloration des eaux usées de teinture du cuir à l'aide d'une résine échangeuse d'anions Purolite : étude expérimentale, théorique et de réutilisabilité

comparables pour des effluents réels. Comparée à d'autres résines anioniques dans la littérature, Purolite A400E se distingue par sa haute capacité adsorption.

Ces travaux soulignent ainsi le potentiel remarquable de la résine macroporeuse Purolite A-400E comme solution durable et efficace pour le traitement des effluents tannery contaminés par le colorant acide MB-AFP135, contribuant à une gestion environnementale responsable et durable.

Références bibliographique

- [1] D. K. J. J. o. G. V. Garg, "Environmental challenges and sustainable development," vol. 14, pp. 203-210, 2023.
- [2] U. Monira and M. J. S. W. R. M. Mostafa, "Leather industrial effluent and environmental concerns: a review," vol. 9, no. 6, p. 181, 2023.
- [3] O. Akpor and B. J. A. j. o. B. Muchie, "Environmental and public health implications of wastewater quality," vol. 10, no. 13, pp. 2379-2387, 2011.
- [4] A. Bhardwaj, S. Kumar, and D. J. W. Q. R. J. Singh, "Tannery effluent treatment and its environmental impact: a review of current practices and emerging technologies," vol. 58, no. 2, pp. 128-152, 2023.
- [5] V. Tare, S. Gupta, P. J. J. o. t. a. Bose, and w. m. association, "Case studies on biological treatment of tannery effluents in India," vol. 53, no. 8, pp. 976-982, 2003.
- [6] N. A. Urbina-Suarez, F. Machuca-Martinez, and A. F. J. M. Barajas-Solano, "Advanced oxidation processes and biotechnological alternatives for the treatment of tannery wastewater," vol. 26, no. 11, p. 3222, 2021.
- [7] F. Yang *et al.*, "Research recap of membrane technology for tannery wastewater treatment: a review," vol. 5, no. 1, p. 24, 2023.
- [8] M. M. Haque, "Assessment of Risk Involved in Leather Industry Their Impact on Labor Efficiency and Their Mitigation Strategies," 2025.
- [9] O. Omoloso, K. Mortimer, W. R. Wise, and L. J. J. o. C. P. Jraisat, "Sustainability research in the leather industry: A critical review of progress and opportunities for future research," vol. 285, p. 125441, 2021.
- [10] K. Jayathilakan, K. Sultana, K. Radhakrishna, A. J. J. o. f. s. Bawa, and technology, "Utilization of byproducts and waste materials from meat, poultry and fish processing industries: a review," vol. 49, no. 3, pp. 278-293, 2012.
- [11] J. Y. Lin, J. Xu, A. Oqubay, J. J. C.-A. Lin, and a. e. transformation, "China's Light Manufacturing and Africa's," pp. 265-281, 2019.
- [12] S. Y. MARTÍNEZ BUITRAGO and J. A. J. R. F. d. C. E. I. y. R. ROMERO COCA, "Revisión del estado actual de la industria de las curtiembres en sus procesos y productos: un análisis de su competitividad," vol. 26, no. 1, pp. 113-124, 2018.
- [13] Catance, "The Confederation of National Associations of Tanners and Dressers of the European Community," 2021

- [14] S. Chinoune, S. Hattab, A. J. G. J. o. T. Chikhaoui, and Geosites, "The Economic and Tourism Dimension of The Leather and Footwear Sector in The Framework of The Sustainable Rural Development Strategy, Djelfa as A Model," vol. 57, pp. 1918-1929, 2024.
- [15] R. R. Ramesh, M. A. Javid, M. Pounsamy, K. Vijayarangan, S. Lingamurthy, and A. J. E. T. Rathinam, "Valorization of agitated thin film dryer (ATFD)-mixed-salt from textile wastewater for its application in leather manufacturing—a sustainable approach," vol. 46, no. 3, pp. 401-413, 2025.
- [16] É. Hansen, P. M. de Aquim, and M. J. E. I. A. R. Gutterres, "Environmental assessment of water, chemicals and effluents in leather post-tanning process: A review," vol. 89, p. 106597, 2021.
- [17] É. Hansen, P. M. de Aquim, A. W. Hansen, J. K. Cardoso, A. L. Ziulkoski, and M. J. J. o. E. M. Gutterres, "Impact of post-tanning chemicals on the pollution load of tannery wastewater," vol. 269, p. 110787, 2020.
- [18] M. J. B. C. Narayanan and Biorefinery, "Heavy metals removal potential of metal tolerant fungal biomass on leather industry effluent and assessment of treated effluent toxicity by in vitro studies," vol. 15, no. 17, pp. 23979-23988, 2025.
- [19] M. S. Alam, M. J. Hasan, P. Haque, and M. M. J. I. J. o. B. M. Rahman, "Sustainable leather tanning: Enhanced properties and pollution reduction through crude protease enzyme treatment," vol. 268, p. 131858, 2024.
- [20] S. Tamersit, K.-E. Bouhidel, and Z. J. J. o. e. m. Zidani, "Investigation of electro dialysis anti-fouling configuration for desalting and treating tannery unhairing wastewater: Feasibility of by-products recovery and water recycling," vol. 207, pp. 334-340, 2018.
- [21] M. Hutton and M. Shafahi, "Water pollution caused by leather industry: a review," in *Energy Sustainability*, 2019, vol. 59094, p. V001T10A002: American Society of Mechanical Engineers.
- [22] L. Shi, Q. Yang, Z. Xu, and C. J. J. o. W. P. E. Yang, "Technologies for in-situ H₂S control in wastewater treatment plants: A review," vol. 65, p. 105716, 2024.
- [23] Y. Shen *et al.*, "Case series and clinical analysis of acute hydrogen sulfide poisoning: Experience from 10 cases at a hospital in Zhoushan," vol. 41, no. 3, pp. 151-162, 2025.
- [24] E. Mutegoa and M. G. J. H. Sahini, "Approaches to mitigation of hydrogen sulfide during anaerobic digestion process—A review," vol. 9, no. 9, 2023.

- [25] Q. Wu *et al.*, "Iron valence regulates sulfur pollution in livestock manure compost: A multipath strategy of chemical fixation-oxidation and microbial metabolism," vol. 517, p. 164452, 2025.
- [26] T. Jong, D. L. J. J. o. C. Parry, and I. Science, "Adsorption of Pb (II), Cu (II), Cd (II), Zn (II), Ni (II), Fe (II), and As (V) on bacterially produced metal sulfides," vol. 275, no. 1, pp. 61-71, 2004.
- [27] F. Chemlal, S. Tamersit, A. Lalmi, C. Amrane, and K.-e. J. G. N. J. Bouhidel, "Removal of sulphide from real unhairing tannery wastewater by a sequential chemical precipitation-oxidation leaching process," vol. 27, ed: GLOBAL NETWORK ENVIRONMENTAL SCIENCE & TECHNOLOGY 30 VOULGAROKTONOU STR ..., 2025.
- [28] Y. Tavoosi, J. J. E. S. Behin, and P. Research, "Unhairing of bovine hide using wastewater from Merox unit of oil refinery: techno-environmental aspect," vol. 29, no. 19, pp. 28180-28193, 2022.
- [29] H. I. Abdel-Shafy, A. M. Ibrahim, A. M. Al-Sulaiman, and R. A. J. A. S. E. J. Okasha, "Landfill leachate: Sources, nature, organic composition, and treatment: An environmental overview," vol. 15, no. 1, p. 102293, 2024.
- [30] C. Swartz, C. Jackson-Moss, R. Rowswell, A. Mpofu, and P. J. W. R. C. Welz, Cape Town, "Water and wastewater management in the tanning and leather finishing industry: Natsurv 10," 2017.
- [31] H. He *et al.*, "Influence of salinity on microorganisms in activated sludge processes: A review," vol. 119, pp. 520-527, 2017.
- [32] S. Sivasubramanian, B. M. Manohar, A. Rajaram, and R. J. C. Puvanakrishnan, "Ecofriendly lime and sulfide free enzymatic dehairing of skins and hides using a bacterial alkaline protease," vol. 70, no. 6, pp. 1015-1024, 2008.
- [33] H. Yang *et al.*, "Soil ammonium (NH₄⁺) toxicity thresholds for restoration grass species," vol. 318, p. 120869, 2023.
- [34] T. Xu *et al.*, "Effect of soil pH on the transport, fractionation, and oxidation of chromium (III)," vol. 195, p. 110459, 2020.
- [35] E. Amanatidou, "Speciation, Chemistry, Geogenic Formation and Dispersion of Chromium in Groundwater," in *Chromium in Plants and Environment*: Springer, 2023, pp. 19-41.

- [36] B. Yusif, K. Bichi, O. Oyekunle, A. Girei, P. Garba, and F. J. I. J. A. S. M. T. Garba, "A review of tannery effluent treatment," vol. 2, no. 3, pp. 29-43, 2016.
- [37] J. Zhao, Q. Wu, Y. Tang, J. Zhou, H. J. J. o. L. S. Guo, and Engineering, "Tannery wastewater treatment: conventional and promising processes, an updated 20-year review," vol. 4, no. 1, p. 10, 2022.
- [38] M. Mageshkumar, R. J. D. Karthikeyan, and W. Treatment, "Modelling the kinetics of coagulation process for tannery industry effluent treatment using *Moringa oleifera* seeds protein," vol. 57, no. 32, pp. 14954-14964, 2016.
- [39] S. S. HAOUES NAHLA, "Optimisation des doses en coagulant et en flocculant injectés au niveau de la station de traitement de l'eau du barrage Hammam Debagh-Guelma," 2022.
- [40] C. lamia, "La floculation correspond à l'agglomération progressive des particules déstabilisées, d'abord en microflocs, puis en floccs plus volumineux capables de se sédimenter plus facilement.," ABOU BEKR BELKAID, 2012.
- [41] K. O. J. A. J. o. C.-S. A. Iwuozor, "Prospects and challenges of using coagulation-flocculation method in the treatment of effluents," vol. 2, no. 2, pp. 105-127, 2019.
- [42] M. S. Lucas, A. R. Teixeira, N. Jorge, and J. A. J. W. Peres, "Industrial wastewater treatment by coagulation–flocculation and advanced oxidation processes: A review," vol. 17, no. 13, p. 1934, 2025.
- [43] Z. Song, C. Williams, and R. J. D. Edyvean, "Treatment of tannery wastewater by chemical coagulation," vol. 164, no. 3, pp. 249-259, 2004.
- [44] S. Aber, D. Salari, and M. J. C. E. J. Parsa, "Employing the Taguchi method to obtain the optimum conditions of coagulation–flocculation process in tannery wastewater treatment," vol. 162, no. 1, pp. 127-134, 2010.
- [45] G. El Mouhri *et al.*, "Evaluating the effectiveness of coagulation–flocculation treatment on a wastewater from the moroccan leather tanning industry: An ecological approach," vol. 10, no. 5, 2024.
- [46] X. Yu *et al.*, "Physico-chemical processes," vol. 92, no. 10, pp. 1751-1769, 2020.
- [47] G. El Mouhri *et al.*, "Continuous adsorption modeling and fixed bed column studies: adsorption of tannery wastewater pollutants using beach sand," vol. 2020, no. 1, p. 7613484, 2020.
- [48] J. Piccin, C. Gomes, L. Feris, and M. J. C. E. J. Gutterres, "Kinetics and isotherms of leather dye adsorption by tannery solid waste," vol. 183, pp. 30-38, 2012.

- [49] X. J. Jenitta, V. D. V. Gnanasalomi, and J. J. J. I. J. o. C. A. Gnanadoss, "Treatment of leather effluents and waste using fungi," vol. 2, pp. 294-298, 2013.
- [50] H. IDRICI, "Etude Physicochimique des eaux usées contenant de La matière organique du complexe textile de la région de Tlemcen," UNIVERSITE KASDI MERBAH-OUARGLA.
- [51] T. Mandal, D. Dasgupta, S. Mandal, and S. J. J. o. h. m. Datta, "Treatment of leather industry wastewater by aerobic biological and Fenton oxidation process," vol. 180, no. 1-3, pp. 204-211, 2010.
- [52] D. Xu, S. Wu, Z. Li, S. Wu, J. Xu, and C. J. A. A. Gu, "Aerobic granular sludge treating tannery wastewater and particle size control," vol. 15, no. 2, 2025.
- [53] C. B. Agustini, F. Spier, M. da Costa, M. J. R. Gutterres, Conservation, and Recycling, "Biogas production for anaerobic co-digestion of tannery solid wastes under presence and absence of the tanning agent," vol. 130, pp. 51-59, 2018.
- [54] L. SABLIIY, V. ZHUKOVA, and L. KIKA, "Effective biological treatment of tannery wastewater from nitrogen compounds," in *ICAMS Proceedings of the International Conference on Advanced Materials and Systems*, 2022, pp. 213-218.
- [55] H. Chen, R.-C. J. A. M. Jin, and Biotechnology, "Summary of the preservation techniques and the evolution of the anammox bacteria characteristics during preservation," vol. 101, no. 11, pp. 4349-4362, 2017.
- [56] C. D. Venkatachalam, A. Govindaraj, M. Sengottian, S. R. J. D. i. W. T. R. Ravichandran, and Processes, "Recent trends in advanced oxidation processes for tannery effluent treatment—A review," pp. 75-87, 2024.
- [57] A. Husain, M. A. Ansari, A. H. Khan, M. Shadan, and M. W. Baig, "Overview of treatment methods of tannery wastewater," in *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 2024, vol. 1326, no. 1, p. 012134: IOP Publishing.
- [58] H. Suman, V. K. Sangal, and M. J. M. T. P. Vashishtha, "Treatment of tannery industry effluent by electrochemical methods: A review," vol. 47, pp. 1438-1444, 2021.
- [59] J. H. Naumczyk, M. A. J. J. o. E. S. Kucharska, and P. A. Health, "Electrochemical treatment of tannery wastewater—Raw, coagulated, and pretreated by AOPs," vol. 52, no. 7, pp. 649-664, 2017.
- [60] S. Gopal, J. Jayabalan, D. Jayaraman, M. Perumal, V. M. J. P. Santhi, and P. A. B. C. Chemistry of the Earth, "Amalgamation of advanced oxidation process with biological techniques for treatment of tannery wastewater," vol. 138, p. 103883, 2025.

- [61] J. Liu, Y. Zhao, J. Ma, Y. Dai, J. Li, and J. J. C. I. Zhang, "Flower-like ZnO hollow microspheres on ceramic mesh substrate for photocatalytic reduction of Cr (VI) in tannery wastewater," vol. 42, no. 14, pp. 15968-15974, 2016.
- [62] N. Chaanane and F. Zerrouk, "Modélisation neuronale (RNA) de flux de perméat d'un disque rotatif à membrane (RDM)," 2020.
- [63] M. W. Hakami, A. Alkudhiri, S. Al-Batty, M.-P. Zacharof, J. Maddy, and N. J. M. Hilal, "Ceramic microfiltration membranes in wastewater treatment: filtration behavior, fouling and prevention," vol. 10, no. 9, p. 248, 2020.
- [64] L. Mo and X. J. D. Huang, "Fouling characteristics and cleaning strategies in a coagulation-microfiltration combination process for water purification," vol. 159, no. 1, pp. 1-9, 2003.
- [65] S. F. Anis, R. Hashaikeh, and N. J. J. o. W. P. E. Hilal, "Microfiltration membrane processes: A review of research trends over the past decade," vol. 32, p. 100941, 2019.
- [66] R. Ben Amar, E. Ellouze, B. Gupta, and A. J. R. d. s. d. l. e. Ayad, "Traitement d'effluents de tannerie-mégisserie par microfiltration tangentielle," vol. 14, no. 4, pp. 445-464, 2001.
- [67] P. Bhattacharya, S. Ghosh, S. Swarnakar, and A. J. C. S. Mukhopadhyay, Air, Water, "Tannery effluent treatment by microfiltration through ceramic membrane for water reuse: Assessment of environmental impacts," vol. 43, no. 5, pp. 633-644, 2015.
- [68] R. El Khalifaouy *et al.*, "Microfiltration process for tannery wastewater treatment from a leather industry in Fez-Morocco area," vol. 8, pp. 2276-2281, 2017.
- [69] A. J. T. d. l. i. G. d. p. Maurel, "Techniques séparatives à membranes. Osmose inverse, nanofiltration, ultrafiltration, microfiltration tangentielle: Considérations théoriques," vol. 3, no. J2790, pp. J2790. 1-J2790. 24, 1993.
- [70] A. H. J. D. Bannoud, "Elimination de la dureté et des sulfates contenus dans les eaux par nanofiltration," vol. 137, no. 1-3, pp. 133-139, 2001.
- [71] B. Kiril Mert, K. J. C. T. Kestioglu, and E. Policy, "Recovery of Cr (III) from tanning process using membrane separation processes," vol. 16, no. 8, pp. 1615-1624, 2014.
- [72] L. M. Ortega, R. Lebrun, J.-F. Blais, R. J. S. Hausler, and P. Technology, "Treatment of an acidic leachate containing metal ions by nanofiltration membranes," vol. 54, no. 3, pp. 306-314, 2007.
- [73] N. K. Rastogi, "Reverse osmosis and forward osmosis for the concentration of fruit juices," in *Fruit juices*: Elsevier, 2018, pp. 241-259.

- [74] G. Lofrano, S. Meriç, G. E. Zengin, and D. J. S. o. t. T. E. Orhon, "Chemical and biological treatment technologies for leather tannery chemicals and wastewaters: a review," vol. 461, pp. 265-281, 2013.
- [75] G. Daufin, F. René, and P. Aimar, *Les séparations par membrane dans les procédés de l'industrie alimentaire*. 1998.
- [76] A. Deghles, U. J. C. E. Kurt, and P. P. Intensification, "Treatment of tannery wastewater by a hybrid electrocoagulation/electrodialysis process," vol. 104, pp. 43-50, 2016.
- [77] H. Chen, S. Souizi, K. Stewart, and L. J. C. O. i. C. E. Blaney, "Application of the Rd/w framework to assess Donnan dialysis performance," vol. 42, p. 100967, 2023.
- [78] J. Luo, C. Wu, T. Xu, and Y. J. J. o. M. S. Wu, "Diffusion dialysis-concept, principle and applications," vol. 366, no. 1-2, pp. 1-16, 2011.
- [79] M. Hichour, F. Persin, J. Sandeaux, J. Molénat, and C. J. R. d. s. d. l. e. Gavach, "Défluoruration des eaux par dialyse de Donnan et électrodialyse," vol. 12, no. 4, pp. 671-686, 1999.
- [80] R. Gueccia, A. Alhadidi, A. Cipollina, G. J. D. Micale, and W. Treatment, "Donnan dialysis for tap-water softening," vol. 192, pp. 19-32, 2020.
- [81] I. M. Trifi, "Étude de l'élimination du chrome VI par adsorption sur l'alumine activée par dialyse ionique croisée," Université Paris-Est, 2012.
- [82] C. Amrane, "Analyse et traitement des métaux lourds des rejets industriels: développement de méthodes chimiques électrochimiques et membranaires," Université Batna 1, 2018.
- [83] G. Saxena, R. Chandra, R. N. J. R. o. E. C. Bharagava, and T. V. 240, "Environmental pollution, toxicity profile and treatment approaches for tannery wastewater and its chemical pollutants," pp. 31-69, 2016.
- [84] S. Dhiman and G. Mukherjee, "Biotechnological approaches towards treatment and recycling of wastewater from tanneries and leather industry," in *Microbial ecology of wastewater treatment plants*: Elsevier, 2021, pp. 249-268.
- [85] B. Selma, T. Sabrina, A. Chahrazad, and C. J. V. g. M. T. C. Fatima, "Chemical composition and toxicity of effluents from unhairing baths: case study of the Batna Unit, Algeria," vol. 73, no. 4, pp. 1421-1437, 2025.
- [86] Y.-L. Zhao *et al.*, "Spatiotemporal drivers of urban water pollution: Assessment of 102 cities across the Yangtze River Basin," vol. 20, p. 100412, 2024.

- [87] M. Tabak, A. Lisowska, B. Filipek-Mazur, and J. J. P. Antonkiewicz, "The effect of amending soil with waste elemental sulfur on the availability of selected macroelements and heavy metals," vol. 8, no. 10, p. 1245, 2020.
- [88] (2006). *n° 26, Décret exécutif n° 06-141 du 19 avril 2006 définissant les valeurs limites des rejets d'effluents liquides industriels.*
- [89] G. M. Naja and B. Volesky, "Toxicity and sources of Pb, Cd, Hg, Cr, As, and radionuclides in the environment," in *Handbook of advanced industrial and hazardous wastes management*: Crc Press, 2017, pp. 855-903.
- [90] R. Ganigué *et al.*, "Improved sulfide mitigation in sewers through on-line control of ferrous salt dosing," vol. 135, pp. 302-310, 2018.
- [91] P. C. Ng *et al.*, "Hydrogen sulfide toxicity: mechanism of action, clinical presentation, and countermeasure development," vol. 15, no. 4, pp. 287-294, 2019.
- [92] F. Masood and A. Malik, "Environmental concerns of the tanning industry," in *Environmental Deterioration and Human Health: Natural and Anthropogenic Determinants*: Springer, 2013, pp. 39-53.
- [93] Z. Carmen and S. Daniela, *Textile organic dyes-characteristics, polluting effects and separation/elimination procedures from industrial effluents-a critical overview.* IntechOpen Rijeka, 2012.
- [94] U. Shanker, M. Rani, and V. J. E. c. I. Jassal, "Degradation of hazardous organic dyes in water by nanomaterials," vol. 15, no. 4, pp. 623-642, 2017.
- [95] M. Ismail *et al.*, "Pollution, toxicity and carcinogenicity of organic dyes and their catalytic bio-remediation," vol. 25, no. 34, pp. 3645-3663, 2019.
- [96] S. A. R. Khan, P. Ponce, Z. Yu, H. Golpîra, and M. J. C. Mathew, "Environmental technology and wastewater treatment: Strategies to achieve environmental sustainability," vol. 286, p. 131532, 2022.
- [97] H. Tong, S. Ouyang, Y. Bi, N. Umezawa, M. Oshikiri, and J. J. A. m. Ye, "Nanophotocatalytic materials: possibilities and challenges," vol. 24, no. 2, pp. 229-251, 2012.
- [98] P. Navya and H. K. J. N. C. Daima, "Rational engineering of physicochemical properties of nanomaterials for biomedical applications with nanotoxicological perspectives," vol. 3, no. 1, p. 1, 2016.
- [99] A. M. Abdel-karim, A. Salama, M. L. J. M. S. Hassan, and E. B., "High dielectric flexible thin films based on cellulose nanofibers and zinc sulfide nanoparticles," vol. 276, p. 115538, 2022.

- [100] D. J. Lim, N. A. Marks, and M. R. J. C. Rowles, "Universal Scherrer equation for graphene fragments," vol. 162, pp. 475-480, 2020.
- [101] H. D. Tran, D. Q. Nguyen, P. T. Do, and U. N. J. R. a. Tran, "Kinetics of photocatalytic degradation of organic compounds: a mini-review and new approach," vol. 13, no. 25, pp. 16915-16925, 2023.
- [102] I. Ilango, D. Susanna, R. Gabriella, R. M. Balakrishnan, and J. P. J. N. f. E. E. Ettiyappan, "Zinc-decorated barium oxide nanorods for the effective sunlight-induced catalytic degradation of Irgalite violet dye," vol. 8, no. 3, pp. 655-673, 2023.
- [103] J. P. Borah, J. Barman, and K. J. C. L. Sarma, "Structural and optical properties of ZnS nanoparticles," vol. 5, no. 9, pp. 201-208, 2008.
- [104] Y. Kim, J. G. Smith, and P. K. J. N. c. Jain, "Harvesting multiple electron-hole pairs generated through plasmonic excitation of Au nanoparticles," vol. 10, no. 7, pp. 763-769, 2018.
- [105] Y. Liu, M. Wang, B. Zhang, D. Yan, and X. J. A. C. Xiang, "Mediating the oxidizing capability of surface-bound hydroxyl radicals produced by photoelectrochemical water oxidation to convert glycerol into dihydroxyacetone," vol. 12, no. 12, pp. 6946-6957, 2022.
- [106] C. Agarwal, S. Chaudhury, A. Pandey, and A. J. J. o. m. s. Goswami, "Kinetic aspects of Donnan dialysis through Nafion-117 membrane," vol. 415, pp. 681-685, 2012.
- [107] E. Drioli and A. J. C. T. Cassano, "Membranes and integrated membrane operations as clean technologies in the leather industry," vol. 5, no. 1, pp. 274-296, 2023.
- [108] S. Tamersit and K.-E. J. J. o. W. P. E. Bouhidel, "Treatment of tannery unhairing wastewater using carbon dioxide and zinc cations for greenhouse gas capture, pollution removal and water recycling," vol. 34, p. 101120, 2020.
- [109] S. Korpe and P. V. J. J. o. E. C. E. Rao, "Application of advanced oxidation processes and cavitation techniques for treatment of tannery wastewater—A review," vol. 9, no. 3, p. 105234, 2021.
- [110] A. Gallego-Molina, J. A. Mendoza-Roca, D. Aguado, M. V. J. C. E. R. Galiana-Alexandre, and Design, "Reducing pollution from the deliming-bating operation in a tannery. Wastewater reuse by microfiltration membranes," vol. 91, no. 2, pp. 369-376, 2013.
- [111] W. Deng, D. Chen, M. Huang, J. Hu, and L. J. J. o. C. P. Chen, "Carbon dioxide deliming in leather production: a literature review," vol. 87, pp. 26-38, 2015.

- [112] M. J. J. A. L. C. A. Klaasse, "CO₂ deliming," vol. 85, pp. 431-441, 1990.
- [113] C. Lei, Y. Lin, Y. Zeng, Y.-n. Wang, Y. Yuan, and B. J. J. o. C. P. Shi, "A cleaner deliming technology with glycine for ammonia-nitrogen reduction in leather manufacture," vol. 245, p. 118900, 2020.
- [114] H. Wang, C. Lei, Y. Zeng, H. Guo, and B. J. J. o. t. A. L. C. A. Shi, "Efficient removal of ammonia-nitrogen from deliming effluent by using magnesium ammonium phosphate precipitation method," vol. 117, no. 3, 2022.
- [115] S. Colak, E. J. J. o. t. s. o. l. t. Kilic, and chemists, "Deliming with weak acids: Effects on leather quality and effluent," vol. 92, no. 3, pp. 120-123, 2008.
- [116] F. Rezaei and D. J. M. Vione, "Effect of pH on zero valent iron performance in heterogeneous fenton and fenton-like processes: A review," vol. 23, no. 12, p. 3127, 2018.
- [117] S. Lin *et al.*, "Advanced sequential treatment approach for enhanced recovery in tungsten-nickel electroplating wastewater," vol. 71, p. 107421, 2025.
- [118] A. Y. Goren, H. E. J. E. S. W. R. Okten, and Technology, "Concurrent boron removal from reverse osmosis concentrate and energy production using a microbial desalination cell-Donnan dialysis hybrid system," vol. 10, no. 12, pp. 3279-3289, 2024.
- [119] C. Chen, T. Dong, M. Han, J. Yao, and L. Han, "Ammonium recovery from wastewater by Donnan Dialysis: A feasibility study," *Journal of Cleaner Production*, vol. 265, p. 121838, 2020.
- [120] S. B. Hamouda, K. Touati, and M. B. J. A. J. o. C. Amor, "Donnan dialysis as membrane process for nitrate removal from drinking water: Membrane structure effect," vol. 10, pp. S287-S292, 2017.
- [121] M. Rodrigues *et al.*, "Exploiting Donnan Dialysis to enhance ammonia recovery in an electrochemical system," *Chemical Engineering Journal*, vol. 395, p. 125143, 2020.
- [122] D. Wan, S. Xiao, X. Cui, Q. Zhang, and Y. J. E. E. S. Song, "Removal of Cu²⁺ from aqueous solution using proton exchange membrane by Donnan dialysis process," vol. 73, no. 9, pp. 4923-4929, 2015.
- [123] S. Tamersit, C. Amrane, A. Lalmi, I. J. S. S. Akkari, and Technology, "Selective recovery of Nickel from electroplating rinse bath wastewater by an integrated Donnan Dialysis/precipitation process," vol. 59, no. 3, pp. 494-504, 2024.

- [124] H. Yan, S. Xue, C. Wu, Y. Wu, and T. J. J. o. M. S. Xu, "Separation of NaOH and NaAl (OH) 4 in alumina alkaline solution through diffusion dialysis and electrodialysis," vol. 469, pp. 436-446, 2014.
- [125] M. R. Samarghandi, A. Dargahi, A. Shabanloo, H. Z. Nasab, Y. Vaziri, and A. J. A. J. o. C. Ansari, "Electrochemical degradation of methylene blue dye using a graphite doped PbO₂ anode: optimization of operational parameters, degradation pathway and improving the biodegradability of textile wastewater," vol. 13, no. 8, pp. 6847-6864, 2020.
- [126] H. R. Barzoki, A. Dargahi, A. Shabanloo, A. Ansari, and S. J. J. o. W. P. E. Bairami, "Electrochemical advanced oxidation of 2, 4-D herbicide and real pesticide wastewater with an integrated anodic oxidation/heterogeneous electro-Fenton process," vol. 56, p. 104429, 2023.
- [127] R. Shokoohi, R. A. Gillani, M. M. Mahmoudi, A. J. D. Dargahi, and W. Treatment, "Investigation of the efficiency of heterogeneous Fenton-like process using modified magnetic nanoparticles with sodium alginate in removing Bisphenol A from aquatic environments: kinetic studies," vol. 101, pp. 185-192, 2018.
- [128] N. A. Youssef, S. A. Shaban, F. A. Ibrahim, and A. S. J. E. J. o. P. Mahmoud, "Degradation of methyl orange using Fenton catalytic reaction," vol. 25, no. 3, pp. 317-321, 2016.
- [129] M. Heidari, M. Vosoughi, H. Sadeghi, A. Dargahi, S. A. J. S. S. Mokhtari, and Technology, "Degradation of diazinon from aqueous solutions by electro-Fenton process: effect of operating parameters, intermediate identification, degradation pathway, and optimization using response surface methodology (RSM)," vol. 56, no. 13, pp. 2287-2299, 2021.
- [130] A. R. Rahmani, R. A. Gilan, G. Asgari, M. Leili, and A. J. I. J. o. C. R. E. Dargahi, "Enhanced degradation of Rhodamine B dye by Fenton/peracetic acid and photo-Fenton/peracetic acid processes," vol. 20, no. 12, pp. 1251-1260, 2022.
- [131] A. Rahmani, R. A. Gilani, A. Dargahi, J. J. D. Faradmali, and W. Treatment, "Electro-Fenton/peracetic acid process for the removal of Rhodamine B dye from aqueous media: effect of operational parameters and optimization with Taguchi method," vol. 297, pp. 254-263, 2023.

- [132] H.-T. Ren *et al.*, "Photocatalytic oxidation of aqueous ammonia by Ag₂O/TiO₂ (P25): New insights into selectivity and contributions of different oxidative species," *Applied Surface Science*, vol. 504, p. 144433, 2020.
- [133] R. Ding *et al.*, "Integration of electro dialysis and Donnan dialysis for the selective separation of ammonium from high-salinity wastewater," *Chemical Engineering Journal*, vol. 405, p. 127001, 2021.
- [134] X. Vecino, M. Reig, O. Gibert, C. Valderrama, and J. Cortina, "Integration of liquid-liquid membrane contactors and electro dialysis for ammonium recovery and concentration as a liquid fertilizer," *Chemosphere*, vol. 245, p. 125606, 2020.
- [135] N. Pani, V. Tejani, T. Anantha-Singh, and A. Kandya, "Simultaneous removal of COD and Ammoniacal Nitrogen from dye intermediate manufacturing Industrial Wastewater using Fenton oxidation method," *Applied Water Science*, vol. 10, no. 2, p. 66, 2020.
- [136] S. Benbrahim, S. Tamersit, A. Chahrazad, A. Lalmi, and F. J. J. o. t. I. C. S. Chemlal, "Synergistic approach of Donnan Dialysis and Fenton oxidation for enhanced ammonium and COD removal from deliming tannery effluent," p. 102093, 2025.
- [137] A. Talhi, S. Merabet, L. Bouhouf, C. J. D. Boukhalfa, and W. Treatment, "Removal of Acid black 210 by adsorption on calcite," vol. 205, pp. 407-411, 2020.
- [138] W. Ruan, J. Hu, J. Qi, Y. Hou, C. Zhou, and X. J. A. M. L. Wei, "Removal of dyes from wastewater by nanomaterials: a review," vol. 10, no. 1, pp. 9-20, 2019.
- [139] B. M. Adesanmi, Y.-T. Hung, H. Paul, C. J. G. A. R. Huhnke, and Reviews, "Comparison of dye wastewater treatment methods: A review," vol. 10, no. 2, p. 126, 2022.
- [140] V. Katheresan, J. Kansedo, and S. Y. J. J. o. e. c. e. Lau, "Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: A review," vol. 6, no. 4, pp. 4676-4697, 2018.
- [141] M. A. M. Salleh, D. K. Mahmoud, W. A. W. A. Karim, and A. J. D. Idris, "Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: a comprehensive review," vol. 280, no. 1-3, pp. 1-13, 2011.
- [142] Q. Zhuang *et al.*, "Catalysis enhancement of Co₃O₄ through the epitaxial growth of inert ZnO in peroxy monosulfate activation: the catalytic mechanism of surface hydroxyls in singlet oxygen generation," vol. 25, no. 2, pp. 319-329, 2024.
- [143] W. Liu *et al.*, "Treatment of CrVI-containing Mg (OH)₂ nanowaste," vol. 120, no. 30, pp. 5701-5704, 2008.

- [144] H. Kamani, M. Hosseinzehi, M. Ghayebzadeh, A. Azari, S. D. Ashrafi, and H. J. H. Abdipour, "Degradation of reactive red 198 dye from aqueous solutions by combined technology advanced sonofenton with zero valent iron: Characteristics/effect of parameters/kinetic studies," vol. 10, no. 1, 2024.
- [145] H. Abdipour, G. J. C. E. Asgari, and Technology, "Enhanced methylene blue degradation and mineralization through activated persulfate coupled with magnetic field," vol. 23, p. 100822, 2024.
- [146] A. E. Eguagie, Y.-T. Hung, and H. H.-C. J. J. o. I. A. f. E. M. Paul, "Combined Coagulation-microfiltration process for dye wastewater treatment," vol. 41, no. 2, p. 1, 2021.
- [147] C.-Z. Liang, S.-P. Sun, F.-Y. Li, Y.-K. Ong, and T.-S. J. J. o. m. s. Chung, "Treatment of highly concentrated wastewater containing multiple synthetic dyes by a combined process of coagulation/flocculation and nanofiltration," vol. 469, pp. 306-315, 2014.
- [148] M. Rafatullah, O. Sulaiman, R. Hashim, and A. J. J. o. h. m. Ahmad, "Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: a review," vol. 177, no. 1-3, pp. 70-80, 2010.
- [149] C. R. Costa, F. Montilla, E. Morallon, and P. J. E. A. Olivi, "Electrochemical oxidation of acid black 210 dye on the boron-doped diamond electrode in the presence of phosphate ions: Effect of current density, pH, and chloride ions," vol. 54, no. 27, pp. 7048-7055, 2009.
- [150] M. Gholami, S. Nasser, M.-R. Alizadehfard, and A. J. W. Q. R. J. Mesdaghinia, "Textile dye removal by membrane technology and biological oxidation," vol. 38, no. 2, pp. 379-391, 2003.
- [151] H. Yin *et al.*, "Highly efficient removal of 1, 1, 1-trichloroethane from simulated groundwater by polydopamine-modified iron/poly(lactic acid)/biochar composite coupling with *Shewanella oneidensis* MR-1," vol. 12, no. 5, p. 113920, 2024.
- [152] N. Wang, Z. Zhang, Y. Zhang, X. Xu, Q. J. S. Guan, and P. Technology, "Fe-Mn oxide activating persulfate for the in-situ chemical remediation of organic contaminated groundwater," vol. 355, p. 129566, 2025.
- [153] X. An, Y. Wang, C. Yu, and X. J. J. o. H. M. Hu, "Biochar-bacteria coupling system enhanced the bioremediation of phenol wastewater-based on life cycle assessment and environmental safety analysis," vol. 480, p. 136414, 2024.

- [154] M. J. S. E. Wawrzekiewicz and I. Exchange, "Anion exchange resins as effective sorbents for acidic dye removal from aqueous solutions and wastewaters," vol. 30, no. 5, pp. 507-523, 2012.
- [155] I. Akkari *et al.*, "Effective removal of cationic dye on activated carbon made from cactus fruit peels: a combined experimental and theoretical study," vol. 30, no. 2, pp. 3027-3044, 2023.
- [156] K. Haddad, A. Hantous, R. Chagtm, H. Khedhira, C. Chaden, and A. B. H. J. C. R. C. Trabelsi, "Industrial dye removal from tannery wastewater by using biochar produced from tannery fleshing waste: a road to circular economy," vol. 25, no. S2, pp. 1-18, 2022.
- [157] R. Huang, Q. Zhang, H. Yao, X. Lu, Q. Zhou, and D. J. A. o. Yan, "Ion-exchange resins for efficient removal of colorants in bis (hydroxyethyl) terephthalate," vol. 6, no. 18, pp. 12351-12360, 2021.
- [158] M. Wawrzekiewicz, Z. J. S. E. Hubicki, and I. Exchange, "Anion exchange resins of tri-n-butyl ammonium functional groups for dye baths and textile wastewater treatment," vol. 34, no. 6, pp. 558-575, 2016.
- [159] M. Wawrzekiewicz and A. J. I. j. o. m. s. Kucharczyk, "Adsorptive removal of direct azo dyes from textile wastewaters using weakly basic anion exchange resin," vol. 24, no. 5, p. 4886, 2023.
- [160] V. Panić, S. Šešlija, A. Nešić, and S. J. H. i. Veličković, "Adsorption of azo dyes on polymer materials," vol. 67, no. 6, pp. 881-900, 2013.
- [161] Y. Jia *et al.*, "Performances and mechanism of methyl orange and Congo red adsorbed on the magnetic ion-exchange resin," vol. 65, no. 2, pp. 725-736, 2020.
- [162] S. Samsami, M. Mohamadizani, M.-H. Sarrafzadeh, E. R. Rene, M. J. P. s. Firoozbahr, and e. protection, "Recent advances in the treatment of dye-containing wastewater from textile industries: Overview and perspectives," vol. 143, pp. 138-163, 2020.
- [163] S. Dutta, B. Gupta, S. K. Srivastava, and A. K. J. M. A. Gupta, "Recent advances on the removal of dyes from wastewater using various adsorbents: A critical review," vol. 2, no. 14, pp. 4497-4531, 2021.
- [164] H. Abdipour, G. Asgari, A. Seid-Mohammadi, A. Rahmani, R. J. E. Shokoohi, and E. Safety, "Investigating the efficiency of fixed bed column containing Fe₃O₄-ZIF8@

- eggshell membrane matrix in concurrent adsorption of arsenic and nitrate from water," vol. 288, p. 117359, 2024.
- [165] J. Leonard, S. Sivalingam, R. V. Srinadh, S. J. E. C. Mishra, and Ecotoxicology, "Efficient removal of hexavalent chromium ions from simulated wastewater by functionalized anion exchange resin: Process optimization, isotherm and kinetic studies," vol. 5, pp. 98-107, 2023.
- [166] N. M. Marin and I. J. P. Stanculescu, "Application of amberlite IRA 402 resin adsorption and laccase treatment for acid blue 113 removal from aqueous media," vol. 13, no. 22, p. 3991, 2021.
- [167] J. Kim, C. W. Park, K.-W. Lee, and T. S. J. P. Lee, "Adsorption of ethylenediaminetetraacetic acid on a gel-type ion-exchange resin for purification of liquid waste containing Cs ions," vol. 11, no. 2, p. 297, 2019.
- [168] A. Jonidi Jafari *et al.*, "Analyzing and optimizing the adsorption of metronidazole antibiotic on nano-scale pumice mine waste based RSM-CCD technique in water," vol. 22, no. 6, pp. 4091-4108, 2025.
- [169] H. Kamani, M. Zehi, A. Panahi, H. Abdipour, and A. J. G. N. J. Miri, "Sonocatalyst degradation of catechol from aqueous solution using magnesium oxide nanoparticles," vol. 25, no. 2, pp. 89-94, 2023.
- [170] M. Greluk, Z. J. C. E. R. Hubicki, and Design, "Evaluation of polystyrene anion exchange resin for removal of reactive dyes from aqueous solutions," vol. 91, no. 7, pp. 1343-1351, 2013.
- [171] I. Ilalan, I. Inci, N. J. B. C. Baylan, and Biorefinery, "Comparison of strongly and weakly basic anionic resins as adsorbent for acrylic acid removal," vol. 12, no. 9, pp. 4147-4157, 2022.
- [172] M. Khalooei *et al.*, "Evaluating the efficiency of zeolitic imidazolate framework-67 (ZIF-67) in elimination of arsenate from aqueous media by response surface methodology," vol. 11, p. 101811, 2024.
- [173] S. Rengaraj, Y. Kim, C. K. Joo, K. Choi, and J. J. K. J. o. C. E. Yi, "Batch adsorptive removal of copper ions in aqueous solutions by ion exchange resins: 1200H and IRN97H," vol. 21, no. 1, pp. 187-194, 2004.
- [174] J. S. Piccin, C. S. Gomes, B. Mella, and M. J. J. o. E. C. E. Gutterres, "Color removal from real leather dyeing effluent using tannery waste as an adsorbent," vol. 4, no. 1, pp. 1061-1067, 2016.

- [175] H. Abdipour, H. Hemati, and R. J. R. i. C. Navazeni, "The process of sonocatalytic degradation via γ -Fe₂O₃ to eliminate the antibiotic Co-Amoxiclav/the effect of diverse parameters/kinetics study/using response surface methodology," vol. 9, p. 101616, 2024.
- [176] S. Karcher, A. Kornmüller, M. J. D. Jekel, and pigments, "Screening of commercial sorbents for the removal of reactive dyes," vol. 51, no. 2-3, pp. 111-125, 2001.
- [177] M. Wawrzkiwicz and Z. Hubicki, "Equilibrium and kinetic studies on the adsorption of acidic dye by the gel anion exchanger," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 172, no. 2-3, pp. 868-874, 2009.
- [178] M. Wawrzkiwicz and Z. J. C. E. J. Hubicki, "Equilibrium and kinetic studies on the sorption of acidic dye by macroporous anion exchanger," vol. 157, no. 1, pp. 29-34, 2010.
- [179] F. Deniz and S. D. J. D. Saygideger, "Removal of a hazardous azo dye (Basic Red 46) from aqueous solution by princess tree leaf," vol. 268, no. 1-3, pp. 6-11, 2011.
- [180] S. Banuraman and T. J. I. J. o. M. E. R. Meikandaan, "Treatability study of tannery effluent by enhanced primary treatment," vol. 3, no. 1, pp. 119-122, 2013.
- [181] G. Asgari, A. Seid-Mohammadi, A. Rahmani, R. Shokoohi, and H. J. J. o. M. L. Abdipour, "Concurrent elimination of arsenic and nitrate from aqueous environments through a novel nanocomposite: Fe₃O₄-ZIF8@ eggshell membrane matrix," vol. 411, p. 125810, 2024.
- [182] M. Torabideh, M. Khalooei, A. Rajabizadeh, H. Abdipour, and S. J. I. J. o. E. A. C. Zeinali, "Optimisation of mercury adsorption by ZIF-8 from aqueous solutions through response surface methodology," vol. 105, no. 18, pp. 6910-6932, 2025.
- [183] J. Bensalah *et al.*, "The adsorption mechanism of the anionic and cationic dyes of the cationic resin A® IRC-50, kinetic study and theoretical investigation using DFT," *Journal of the Indian Chemical Society*, vol. 99, no. 7, p. 100512, 2022.
- [184] M. Greluk and Z. Hubicki, "Efficient removal of Acid Orange 7 dye from water using the strongly basic anion exchange resin Amberlite IRA-958," *Desalination*, vol. 278, no. 1-3, pp. 219-226, 2011.
- [185] S. Akazdam, M. Chafi, W. Yassine, and B. Gourich, "Removal of acid orange 7 dye from aqueous solution using the exchange resin amberlite FPA-98 as an efficient adsorbent: kinetics, isotherms, and thermodynamics study," *Journal of Materials and Environmental Sciences*, vol. 8, no. 8, pp. 2993-3012, 2017.

- [186] N. M. Marin and I. Stanculescu, "Application of amberlite IRA 402 resin adsorption and laccase treatment for acid blue 113 removal from aqueous media," *Polymers*, vol. 13, no. 22, p. 3991, 2021.
- [187] S. Benbrahim, S. Tamersit, A. Lalmi, A. J. W. Ouahab, Air., and S. Pollution, "Decolorization of Synthetic and Real Leather Dyeing Wastewater Using Purolite Anion-Exchange Resin: Experimental, Theoretical and Reusability Investigation," vol. 236, no. 14, p. 958, 2025.

Conclusion générale

Conclusion générale et perspectives

L'industrie du cuir, malgré son importance économique, demeure l'une des plus génératrices de pollution en raison de l'usage massif de produits chimiques et de la complexité des effluents qu'elle rejette. Dans le cadre de cette thèse, menée à partir des eaux résiduaires réelles de l'unité de tannerie ACED Batna, nous avons réalisé une étude approfondie portant à la fois sur la caractérisation des différents bains du procédé et sur l'application de plusieurs techniques avancées de traitement. Les résultats obtenus permettent de mieux comprendre la nature des polluants et de proposer des solutions innovantes, efficaces et adaptées.

L'évaluation et la caractérisation des eaux résiduaires ont révélé une pollution très sévère, notamment en matière organique, sulfures, azote ammoniacal, chrome et sels dissous. Les valeurs élevées de DCO, la faible biodégradabilité ainsi que la présence de composés récalcitrants confirment la nécessité de recourir à des procédés physico-chimiques ou hybrides plutôt qu'à des traitements biologiques classiques. Cette première étape a constitué une base essentielle pour orienter les choix méthodologiques.

La valorisation des eaux d'épilage a permis la synthèse de nanoparticules de ZnS, confirmée par analyses structurales. Leur application en photocatalyse a montré une efficacité remarquable, atteignant environ 98 % de dégradation du Rouge acide 88 sous irradiation UV, selon une cinétique de pseudo-premier ordre. Ce résultat illustre la possibilité de transformer un effluent problématique en une ressource utile, démontrant ainsi le potentiel d'approches circulaires dans le secteur du cuir.

Le procédé hybride Dialyse de Donnan/oxydation Fenton a offert des performances très élevées, avec 94 % d'élimination de l'ammonium par dialyse monovalente et 97 % de réduction de la DCO par l'oxydation Fenton. Cette stratégie, qui combine sélectivité ionique et puissance oxydative, s'est révélée particulièrement adaptée aux effluents concentrés et difficilement dégradables.

Parallèlement, l'étude de l'adsorption sur résine Purolite A400E a montré une capacité remarquable, atteignant près de 2617 mg·g⁻¹ pour le colorant MB-AFP135. Les modèles cinétiques et isothermes ont confirmé l'efficacité du mécanisme d'échange ionique, tandis que l'application sur l'effluent réel a permis d'atteindre environ 94 % de décoloration. La résine s'est également distinguée par sa bonne stabilité et sa capacité de régénération sur plusieurs cycles, ce qui renforce sa viabilité industrielle.

L'ensemble de ces travaux apporte une contribution significative à l'amélioration du traitement des eaux résiduaires de tannerie. Ils montrent qu'une approche intégrée, combinant évaluation

initiale, valorisation des sous-produits et utilisation de procédés avancés, peut conduire à des solutions à la fois efficaces, durables et adaptées aux contraintes réelles des unités industrielles comme la tannerie ACED Batna. Les perspectives qui se dégagent concernent l'optimisation des procédés, leur mise à l'échelle pilote, l'amélioration des matériaux utilisés et l'intégration de ces techniques au sein d'une chaîne complète de traitement en vue d'une gestion plus durable des ressources en eau.

Annexes

Annexe 1

Détermination de la turbidité

Principe

La turbidité est la mesure inverse de la transparence de l'eau; elle constitue l'un des principaux indicateurs de pollution, révélant la présence de matières organiques ou minérales en suspension sous forme colloïdale dans les eaux usées. Le turbidimètre utilisé est un modèle portable de marque HACH, référence 2100P

Mode opératoire

Pour réaliser la mesure de turbidité, il faut remplir un flacon propre et sec avec l'échantillon à analyser, puis essuyer soigneusement l'extérieur avec du papier hygiénique. L'échantillon doit être bien homogénéisé avant de procéder rapidement à la mesure. Il est essentiel de vérifier l'absence de bulles d'air dans le flacon avant chaque lecture. La valeur obtenue est directement affichée en unités NTU (Nephelometric Turbidity Units)

Annexe 2

Dosage du calcium

Principe

Ce dosage est un dosage direct réalisé à un pH élevé (12-13) où le magnésium précipite sous forme d'hydroxyde et n'interfère donc pas dans la réaction. Pendant ce temps, les ions calcium restent en solution et forment un complexe spécifique permettant leur détermination.

Réactifs et matériels

- Solution d'hydroxyde de sodium
- Solution d'EDTA (0,02N),
- Murixide
- Eau distillée

Mode opératoire

Dans un bécher, on introduit 50 ml d'eau à analyser, puis on ajoute 2 ml de NaOH suivis de deux gouttes de solution de Murixide. Tout en maintenant une agitation constante, on verse rapidement la solution d'EDTA au début, puis goutte à goutte dès que la couleur de la solution commence à virer au violet, indiquant le point proche de l'équivalence.

Annexe 3

Dosage des sulfures par iodométrie

Principe

Ce dosage est de type indirect, dans lequel l'iode est utilisé en excès. Une partie de cet iode réagit avec les ions sulfure présents dans l'échantillon, tandis que le surplus est ensuite dosé par titrage à l'aide d'une solution de thiosulfate de sodium. Ce procédé permet ainsi de déterminer la quantité de sulfures par différence entre l'iode initialement ajouté et celle restant après réaction.

Réactifs et matériels

- Solution d'iode 0,1 N,
- Solution de thiosulfate de sodium 0,1 N,
- Acide sulfurique dilué à 10%,
- Solution d'amidon,

Mode opératoire

Dans un bécher, on verse successivement 5 ml d'eau distillée, 1 ml d'acide sulfurique dilué, 5 ml d'iode, puis 5 ml d'eau brute. Ensuite, on effectue un titrage avec une solution de thiosulfate de sodium en présence de la solution d'amidon, jusqu'à la disparition de la coloration marron caractéristique.

Annexe 4

Dosage des chlorures (méthode de charpentier-volhard)

Principe

Ce dosage est un dosage indirect visant à précipiter tous les ions chlorure présents dans l'échantillon par un excès d'ions argent. L'excès d'ions argent restant est ensuite déterminé par un titrage avec une solution d'ions thiocyanate en présence d'ions fer, permettant ainsi de quantifier la quantité totale de chlorures par différence

Réactifs et matériels

- Solution de thiocyanate de potassium 0,1N
- Solution de nitrate d'argent 0,1N,
- Acide nitrique pur

- Solution d'ion de fer 0.1 N

Mode opératoire

Dans un bécher, on introduit 20 ml d'eau filtrée et préalablement diluée, puis on ajoute 5 ml de nitrate d'argent 0,1 N, 2 ml d'acide nitrique concentré et 1 ml de solution d'ions de fer. Ensuite, on réalise le titrage de l'excès de nitrate d'argent avec une solution de thiocyanate de potassium 0,1 N, jusqu'à ce que la couleur rouge brique apparaisse, indiquant le point d'équivalence.

Annexe 5

Dosage de sulfate

Principe

Le dosage des sulfates est un dosage indirect basé sur des réactions de précipitation-complexation.

Réactifs et matériels :

- solution d'HCl 1 M,
- chlorure de barium BaCl_2 0.05M,
- solution d'EDTA 0.05 M,
- MgCl_2 0.05M,
- Ammoniaque pur,
- solution tampon ($\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_3$),
- noir ériochrome,

Mode opératoire

Dans un bécher, on introduit 50 ml d'échantillon, puis on acidifie le milieu avec trois gouttes d'HCl avant de chauffer jusqu'à ébullition. On ajoute ensuite 15 ml de chlorure de baryum et on maintient le chauffage pendant une heure jusqu'à formation d'un précipité. Ce dernier est filtré puis rincé avec de l'eau distillée froide.

Le précipité est ensuite transféré dans un nouveau bécher, où l'on ajoute 35 ml d'EDTA et 5 ml d'ammoniaque (NH_3), suivi d'un chauffage de 15 à 20 minutes. Puis, on ajoute de l'ammoniac concentré et on réchauffe à nouveau durant 10 à 15 minutes jusqu'à dissolution complète, marquée par la décoloration de la solution.

Après refroidissement, on incorpore 10 ml de solution tampon et deux gouttes d'NET. Enfin, le dosage est réalisé en titrant avec du $MgCl_2$ jusqu'au virage rouge, indiquant le point d'équivalence.

Annexe 6

Détermination de l'azote ammoniacal (NH_4^+) (ISO 7150)

Principe

Ce dosage repose sur une mesure spectrophotométrique de la formation d'un complexe bleu entre l'ammonium, les ions salicylate et l'hypochlorite en présence de Nitroprussiate de Sodium.

Réactifs et matériel

Réactif I

- Acide dichloroisocyanurique 2 g
- Hydroxyde de sodium (NaOH) 32 g
- Eau distillée 1000 ml

Réactif II (coloré)

- Tri citrate de Sodium 130 g
- Salicylate de Sodium 130 g
- Nitroprussiate de Sodium 0,97 g
- Eau distillée 1000 ml

Mode opératoire

Prendre 40 ml d'eau à analyser Ajouter 4 ml de réactif I

Ajouter 4 ml du réactif II et ajuster à 50 ml avec l'eau distillée et attendre 1 h. L'apparition de la coloration verdâtre indique la présence de : NH_4^+

La lecture se fait à la longueur d'onde 655 nm

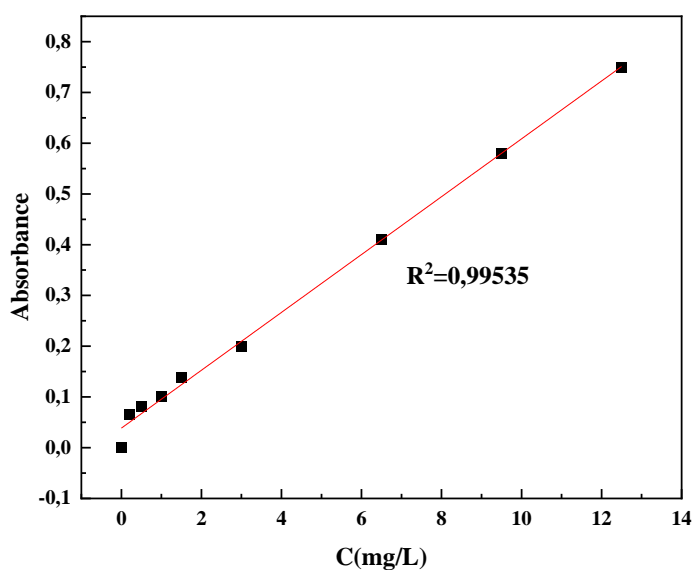


Figure 1 : Courbe d'étalonnage de l'azote ammoniacal (NH_4^+)

Annexe 7

La demande chimique en oxygène (DCO)

Principe

La matière oxydable présente dans un échantillon est oxydée par chauffage à reflux en milieu fortement acide grâce à une quantité connue de bichromate de potassium. Cette oxydation provoque un changement de couleur dont l'absorbance, mesurée par spectrophotométrie, est proportionnelle à la quantité de bichromate réduit. Le résultat est exprimé en équivalent d'oxygène, reflétant la teneur en matière oxydable de l'échantillon.

Réactifs et matériels

- Solution de digestion : $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, H_2SO_4
- Réactifs acide : Ag_2SO_4 , H_2SO_4 ,
- Solution H_2SO_4 9M.
- Réacteur programmable pour le chauffage a reflux

Mode opératoire

On prélève 2,5 ml d'échantillon à l'aide d'une pipette, puis on l'introduit dans un tube de réaction. Ensuite, on ajoute 1,5 ml de solution de digestion suivie de 3,5 ml de réactif acide. Le

tube est ensuite placé dans un réacteur à reflux à une température $T=150\pm 2$ °C pendant 2 heures. Après refroidissement, on mesure l'absorbance à la longueur d'onde $\lambda=600$ nm.

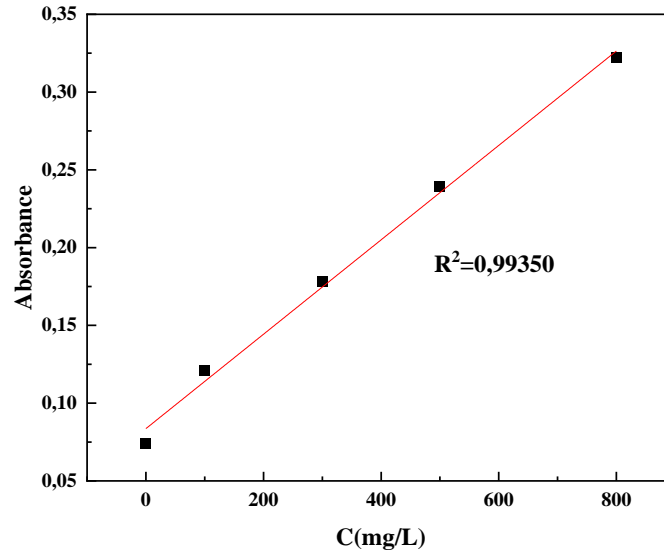


Figure 2 : Courbe d'étalonnage de la DCO

Annexe 8

La demande biochimique en oxygène (DBO5)

Principe

La demande biochimique en oxygène (DBO5) correspond à la mesure de la consommation d'oxygène d'un effluent après une incubation de cinq jours à 20 °C. Cette méthode permet d'évaluer la quantité d'oxygène utilisée par les micro-organismes pour dégrader la matière organique présente dans un litre d'eau.

Réactifs et matériels :

- NaOH
- DBO mètre OxiTop
- Postule
- Éprouvette

- Spatule
- Barreau magnétique
- Incubateur

Mode opératoire

On remplit un récipient comportant environ six flacons de 500 ml avec l'échantillon à analyser, en introduisant précisément 43,5 ml d'eau dans chaque flacon contenant un barreau d'agitation magnétique. Ensuite, on place le récipient dans un incubateur réglé à 20 °C, et on met en marche l'agitateur dès que la température est stabilisée. Un piège à anhydride carbonique est installé à l'aide de NaOH pour capturer le CO₂ produit.

Après une incubation de cinq jours, la valeur de la DBO5 peut être directement lue sur l'échelle du DBO-mètre et exprimée en mg/L. Cette méthode permet d'obtenir une mesure fiable de la demande biologique en oxygène sur une période standardisée pour évaluer la qualité des eaux usées.

Annexe 9

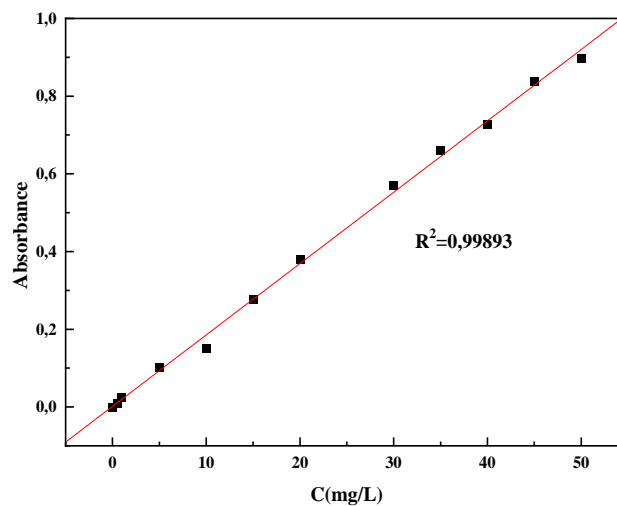


Figure 3 : Courbe d'étalonnage de la Colorant MB-AFP135

Résumé

Cette thèse doctorale vise à étudier le traitement des eaux usées issues de trois processus polluants de l'industrie du cuir : épilation, déchaulage et teinture. Ces effluents se caractérisent par une forte concentration de polluants, notamment en matière organique et minérale, avec une alcalinité ou acidité élevée, et contiennent des composés toxiques tels que sulfures, ammonium et colorants. Sans gestion adéquate, ces rejets ont des impacts environnementaux graves sur les écosystèmes aquatiques et la santé humaine.

La recherche propose un traitement spécifique pour chaque type de bain. Le premier traitement concerne la récupération du sulfure dans le bain d'épilation, transformé en nanoparticules de ZnS qui présentent une forte capacité d'adsorption pour éliminer les colorants utilisés dans la teinture, ce qui rend ce procédé efficace, économique et durable. Le deuxième traitement utilise la dialyse croisée pour extraire et séparer l'ammonium du bain de déchaulage, permettant ainsi de recycler l'eau usée et de réduire les coûts de traitement. Enfin, la troisième méthode élimine le colorant Melioderm black AFP 135 du bain de teinture par adsorption sur une résine anionique forte, garantissant une élimination optimale dans des conditions adaptées.

Mots clé : Industrie du cuir, Eau usée, Sulfure, Ammonium, Nano-ZNS , Dialyse Donnan, Adsorption, Recyclage d'eau .

Abstract

This doctoral thesis aims to study the treatment of wastewater from three polluting processes in the leather industry: liming (épilation), deliming (déchaulage), and dyeing. These effluents are characterized by high concentrations of organic and mineral pollutants, extreme alkalinity or acidity, and toxic compounds such as sulfides, ammonium, and dyes. Without proper management, these discharges severely impact aquatic ecosystems and human health.

The research proposes a specific treatment for each process bath. The first involves recovering sulfide from the liming bath and converting it into ZnS nanoparticles with high adsorption capacity to remove dyeing colorants, making the process efficient, economical, and sustainable. The second uses cross-flow dialysis to extract and separate ammonium from the deliming bath, enabling wastewater recycling and cost reduction. Finally, the third method removes Melioderm black AFP 135 dye from the dyeing bath via adsorption onto a strong anionic resin, achieving optimal elimination under suitable conditions.

Keywords : Leather industry, wastewater, Sulfides, Ammonium, ZnS nanoparticles, Adsorption, Donnan Dialysis, Wastewater recycling.

المخلص

تهدف أطروحة الدكتوراه إلى دراسة معالجة مياه الصرف الصحي الناتجة عن ثلاثة عمليات ملوثة في صناعة الجلود: إزالة الشعر، إزالة الجير والصبغة. تتميز هذه الصرف بتركيزات عالية من الملوثات العضوية والمعدنية، وقلوية أو حموضة شديدة، ومركبات سامة مثل الكبريتيدات، الأمونيوم، والصبغات. بدون إدارة مناسبة، تؤثر هذه التفريغات سلباً بشكل كبير على النظم البيئية المائية وصحة الإنسان

تقترح البحث معالجة محددة لكل حمام عملية. الأولى تتعلق باستعادة الكبريتيد من حمام الإزالة الشعرية وتحويله إلى جسيمات نانوية ZnS ذات سعة امتصاص عالية لإزالة صبغات الصبغة، مما يجعل العملية فعالة واقتصادية ومستدامة. الثانية تستخدم غسل الدم عبر الغشاء لاستخلاص وفصل الأمونيوم من حمام إزالة الجير، مما يتيح إعادة تدوير مياه الصرف وتقليل التكاليف. أخيراً، الطريقة الثالثة تزيل صبغة Melioderm black AFP 135 من حمام الصبغة عبر الامتصاص على راتنج أنيوني قوي، محققة إزالة مثالية في ظروف مناسبة.

الكلمات المفتاحية: صناعة الجلود، مياه الصرف، الكبريتيدات، الامونيوم، جسيمات نانوية، الامتصاص، ديايز المتقاطع، إعادة تدوير المياه.