

REPUBLIQUE ALGERIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ SALAH BOUBNIDER CONSTANTINE3
FACULTÉ GÉNIE DES PROCÉDÉS
DEPARTEMENT DE GÉNIE DE L'ENVIRONNEMENT



N° d'ordre :

N° de série :

THÈSE

EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE

Doctorat LMD

Présentée par

ACHOURI Ouafa

Option Génie de l'Environnement

Étude expérimentale et cinétique de la digestion anaérobie des eaux usées de tannerie : Effets des prétraitements

Devant le Jury composé de :

Président Pr. MENIAI Abdesalam Hassan.....Université Salah Boubnider Constantine3

Rapporteur Pr. BENCHEIKH-Lehocine Mossaab ... Université Salah Boubnider Constantine3

Examineur Pr. BOUHIDEL Kamel Eddine Université Haj Lakhdar Batna

Examineur Pr. CHIKHI Mustapha..... Université Salah Boubnider Constantine3

Examineur Dr. DERBAL Kerroum..... École nationale polytechnique de Constantine

Examineur Dr. ARRIS Sihem Université Salah Boubnider Constantine3

Soutenue à Constantine le 18 / 07 / 2018

REMERCIEMENTS

Tout d'abord, ma gratitude la plus infinie revient à Dieu le tout-puissant, créateur des cieux et de l'univers, pour la force et la patience qu'il m'avait accordée pour traverser le long et dur chemin de la recherche scientifique dans le cadre de la préparation du doctorat.

Mes plus profonds remerciements vont à mes parents pour tout ce qu'ils ont fait pour moi et pour mes frères et sœurs. Tout au long de mon cursus, ils m'ont toujours soutenue, encouragée et aidée moralement et matériellement. Ils ont su me donner toutes les chances pour réussir. Qu'ils trouvent, dans la réalisation de ce travail, l'aboutissement de leurs efforts ainsi que l'expression de ma plus affectueuse gratitude.

Je tiens à exprimer ma gratitude à l'ensemble des membres du jury pour l'honneur qu'ils me font en acceptant d'examiner mon travail de recherche.

Je tiens tout d'abord à remercier mon directeur de thèse Professeur Bencheikh-Lehocine Mossaab, d'avoir initié le travail de recherche sur la Digestion anaérobie au sein du LIPE, de m'avoir acceptée dans le groupe travaillant sur la digestion anaérobie et de m'avoir dirigé en me faisant profiter de sa compétence dans le domaine par ses discussions critiques et approfondies, sa contribution, ses encouragements, ses conseils assez utiles et fructueux, ainsi que de m'avoir donnée l'occasion de travailler avec Professeur Emine Ubay Çokgör sur les eaux usées de la tannerie de Batna à la 'Technical Istanbul University' dans le cadre d'un stage de courte durée attribué par la faculté de génie des procédés. Qu'il trouve également mes sincères remerciements pour les cours qu'il nous a dispensés le long de notre cursus universitaire.

Je remercie très sincèrement le Professeur Meniai Abdesalam Hassan qui me fait l'honneur de présider le jury de ma soutenance et d'avoir encouragé l'attribution de stages aux doctorants travaillant sur des sujets expérimentaux et d'encourager également tous les doctorants à donner de leur mieux.

Professeur Bouhidel Kamel eddine, qu'il trouve ici mes sincères remerciements de nous avoir introduit en premier au niveau des responsables de la tannerie de Batna ainsi que pour l'honneur qu'il me fait d'avoir accepté d'examiner mon travail de recherche.

Professeur Chikhi Mustapha qu'il trouve ici mes sincères remerciements pour les enseignements qu'il nous a dispensés pendant notre cursus universitaire et pour l'honneur qu'il me fait en examinant mon travail.

Je remercie également Dr Derbal Kerroum de m'avoir aidé et orienté dans le domaine de la digestion anaérobie lors du démarrage de cette recherche puisqu'il faisait parti du groupe digestion anaérobie de l'équipe 2 'génie de l'environnement' du LIPE, avec ses conseils qui m'ont beaucoup apportée, et de m'avoir éclairée avec ses suggestions. Et aussi de m'avoir donné l'occasion de travailler dans le cadre d'un stage avec le Professeur Antonio Panico et Francisco Pirozzi de l'Université de Naples, Italie, financé par la faculté de génie des procédés. De plus

je tiens à le remercier de m'avoir fait l'honneur d'accepter de participer au jury et d'avoir examiné mon travail de recherche.

Je remercie également Dr Arris Sihem pour les enseignements qu'elle nous a dispensés pendant notre cursus universitaire et pour l'honneur qu'elle me fait en participant au jury et d'avoir accepté d'examiner mon travail de recherche.

Je tiens à remercier aussi les membres du laboratoire LIPE ainsi que les ingénieurs de laboratoire, pour leurs aides et l'ambiance de travail créée au sein du laboratoire en particulier Madame Zerdazi Rania, pour son soutien, et son aide.

Que l'ensemble des enseignants de la faculté de Génie des Procédés et particulièrement ceux du département de génie de l'environnement trouvent ici l'expression de mes sincères remerciements.

Je remercie en particulier mes sœurs Meriem, Houda, et Roukia, et mes frères Malek, et Rédouane, pour m'avoir soutenue et encouragée durant mes années d'études.

Last but not least, à mes amies et collègues avec qui j'ai partagé ce long et dur voyage depuis notre première année en ST, je remercie toutes mes plus proches amies : Amel, Fatima, Meriem, Leila, Imen et Messaouda.

Je remercie enfin toutes les personnes intéressées par mon travail, en espérant qu'elles puissent trouver dans mon rapport des explications utiles pour leurs propres travaux.

Abstract

Anaerobic digestion (AD) is a technology used for methane production of organic waste disposal. The nature of tannery wastewater (EUT) required the introduction of pretreatments to improve their anaerobic digestion. In this research, four pretreatments were studied: coagulation, thermal, alkaline and oxidation, in terms of COD solubilization, chromium elimination, and biogas production, and composition, total solids and COD elimination. In addition, this work has confirmed the utility of kinetic models for further estimation and comparison of pretreatments effects on kinetic parameters (such as lag time, maximum specific methane production rate and cumulative specific methane production) of the AD process.

The BMP tests were used to determine the best operating conditions, in fact, the mesophilic conditions (37 ° C) and the I / S ratio of 1.5 were found to be the most suitable for better methane production and a better pollution abatement using untreated tannery wastewater (UTW). Under these operating conditions, chemical coagulation with a concentration of 800 mg/ L of FeCl₃ gave 12.03% removal of total Cr and improved biogas production by 10%. Thermal pretreatment gave the best COD solubilization with a percentage of 55.02%, which improved the biogas production up to 52.52% with a CH₄ percentage of 84.04%. Alkaline pretreatment increased Cr removal to 95% and increased biogas production by 35.40% over the untreated sample, with soluble COD and TVS removals of 93.01 and 94.68% respectively. H₂O₂ Pretreatment showed the best improvement in biogas production. By increasing solubilization up to 28.77% and a chromium removal of (10.84%), oxidation pretreatment gave a 58.77% increase in biogas production.

Richards's model describes better experimental results of cumulative methane production kinetics with an R² > 0.991 compared to the sigmoid models of the modified Gompertz model and the logistic function. Chemical pretreatments, where chromium was eliminated most, had higher methane production rates (51.57 and 59.65 mL / g TVS / day for alkaline and oxidation pretreatments respectively) than thermal one (46.88 mL / g TVS / day). This shows that inhibitors partial or total reduction can increase the methane production rate.

Anaerobic digestion effectiveness is conditioned by optimal conditions determination and application for each UTW pretreatment.

Keys words: Anaerobic digestion, tannery wastewater, pretreatments, COD solubilization, and model simulation.

Résumé

La digestion anaérobie (DA) est une technologie utilisée pour la production de méthane et l'élimination des déchets organiques. La nature des eaux usées de tannerie (EUT) a nécessité l'introduction de prétraitements en vue de l'amélioration de leur digestion anaérobie. Dans cette recherche, quatre prétraitements étaient étudiés : la coagulation, le thermal, l'alcalin et par oxydation, en termes de la solubilisation de la DCO, de l'élimination du chrome, de la production et composition du biogaz, de l'élimination des solides et de la DCO. En outre, ce travail a confirmé l'utilité des modèles cinétiques pour estimer et comparer davantage les effets des prétraitements sur les paramètres cinétiques (tels que le temps de latence, le taux maximum de production spécifique de méthane et la production spécifique cumulée en méthane) du processus de DA.

Les tests BMP ont été utilisés pour déterminer les meilleures conditions opératoires, en effet, les conditions mésophiles (37°C) et le rapport I/S de 1.5 étaient trouvés les plus adéquats pour une meilleure production de méthane et un meilleur abattement de la pollution en utilisant les eaux usées de tannerie (EUT) non prétraités. Sous ces conditions de fonctionnement, la coagulation chimique en utilisant une concentration de 800 mg de FeCl_3/L a donné une élimination de 12,03 % du Cr total et a amélioré la production de biogaz de 10%. Le prétraitement thermique a donné la meilleure solubilisation de la DCO avec un pourcentage de 55,02 %, ce qui a amélioré la production de biogaz jusqu'à 52,52 % avec un pourcentage de 84,04 % en CH_4 . Le prétraitement alcalin augmenta l'élimination du Cr jusqu'à 95% et augmenta la production de biogaz de 35,40 % par rapport à l'échantillon non prétraité, avec une élimination de la DCO soluble et du TVS de 93,01 et 94,68 % respectivement. Le prétraitement par H_2O_2 a montré la meilleure amélioration dans la production de biogaz. En augmentant la solubilisation jusqu'à 28,77 %, plus l'élimination du chrome (10,84 %), le prétraitement d'oxydation a donné une augmentation de 58,77 % dans la production de biogaz.

Le modèle de Richards décrit mieux les résultats expérimentaux de la cinétique de production cumulée de méthane avec un $R^2 > 0,991$ en comparaison avec les modèles sigmoïdes de Gompertz modifié et la fonction logistique. Les prétraitements chimiques, où le chrome a été éliminé le plus, présentaient des taux de production de méthane plus élevés (51,57 et 59,65 mL / g TVS / jour pour les prétraitements alcalins et d'oxydation respectivement), que le prétraitement thermique (46,88 mL / g TVS / jour). Cela montre qu'une réduction partielle ou totale des inhibiteurs peut augmenter le taux de production du méthane.

L'efficacité de la digestion anaérobie est conditionnée par la détermination et l'application des conditions optimales de chaque prétraitement des EUT.

Mots-clés : Digestion anaérobie, eaux usées de tannerie, prétraitements, solubilisation de la DCO, simulation de modèle.

ملخص

الهضم اللاهوائي هو تكنولوجيا موفرة للطاقة وذات فائدة بيئية تستخدم في إنتاج الميثان والتخلص من النفايات العضوية. تم تطبيق العديد من العلاجات المسبقة لدراسة آثارها على تحسين الهضم اللاهوائي للمياه الملوثة الناتجة عن صناعة الجلود.

في هذا البحث تم دراسة أربعة معالجات: coagulation، الحرارة، الأساسية والأكسدة. وذلك لدراسة تأثير كل معاملة من حيث، إزالة الكروم، إنتاج وتكوين الغاز الحيوي، إزالة المواد الصلبة. بالإضافة إلى ذلك أكد هذا العمل فائدة النماذج الحركية لتقدير ومقارنة العوامل الحركية لعملية الهضم اللاهوائي. تم تقييم المعالجات مثل مرحلة التأخر والحد الأقصى لمعدل إنتاج الميثان المحدد من خلال ضبط النتائج التجريبية بنماذج حيوية مختلفة.

أولاً، تم دراسة الظروف الملائمة لعلاج للمياه الملوثة الناتجة عن صناعة الجلود بواسطة عملية الهضم اللاهوائي. وبمجرد تحديد هذه المعايير، يتألف الجزء الثاني من الدراسة من فحص العديد من العلاجات المسبقة التي من شأنها تحسين أداء العملية اللاهوائية. أظهرت المعالجة المسبقة باستخدام H_2O_2 أفضل تحسن في إنتاج الغاز الحيوي. من خلال الزيادة في DCO حتى 28.77٪، بالإضافة إلى إزالة الكروم بنسبة 10.84٪، مما أدى إلى زيادة بنسبة 58.77٪ في إنتاج الغاز الحيوي.

تم إجراء التقييم الحركي لإنتاج الغاز الميثان المحتملة باستخدام نماذج النمو البكتيري (نموذج جومبرتز المعدل، الوظيفة اللوجستية ونموذج ريتشاردز)، لدراسة قدرتها على وصف إنتاج غاز الميثان. أوضحت النتائج أن أفضل نموذج مناسب قدمه نموذج ريتشاردز مع $R^2 > 0.991$. أعطت الدراسة الحركية لمحة عامة عن أداء جميع المعالجات المسبقة التي تم اختبارها على إنتاج الميثان.

لمعالجة المياه الملوثة الناتجة عن صناعة الجلود، ينبغي اختيار العلاج المناسب أولاً، ويجب تحديد الظروف المثلى من أجل الحصول على عملية هضم لاهوائي أكثر فعالية في الجوانب الاقتصادية والبيئية.

الكلمات المفتاحية: الهضم اللاهوائي، دباغة مياه الصرف الصحي، المعالجة، ذوبان DCO، محاكاة النماذج.

Astratto

La digestione anaerobica (AD) è una tecnologia utilizzata per la produzione di metano e lo smaltimento di rifiuti organici. La natura delle acque reflue conciarie (EUT) richiedeva l'introduzione di pretrattamenti per migliorare la loro digestione anaerobica. In questa ricerca sono stati studiati quattro pretrattamenti: coagulazione, termico, alcalino e ossidazione, in termini di solubilizzazione del COD, rimozione del cromo, produzione di biogas e composizione, eliminazione solidi e COD. Inoltre, questo lavoro ha confermato l'utilità dei modelli cinetici per un'ulteriore stima e confronto degli effetti dei pre-trattamenti sui parametri cinetici (come il tempo di latenza, la velocità massima di produzione specifica di metano e la produzione cumulativa specifica di metano) del processo di AD. I test BMP sono stati utilizzati per determinare le migliori condizioni operative, infatti, le condizioni mesofile (37 ° C) e il rapporto I / S di 1,5 sono risultati i più adatti per una migliore produzione di metano e un migliore abbattimento dell'inquinamento. utilizzando acque reflue conciarie non trattate (TME). In queste condizioni operative, la coagulazione chimica impiegando una concentrazione di 800 mg di FeCl₃ / L ha dato una rimozione del 12,03% del Cr totale e una produzione di biogas migliorata del 10%. Il pretrattamento termico ha fornito la migliore solubilizzazione del COD con una percentuale del 55,02%, che ha migliorato la produzione di biogas fino al 52,52% con una percentuale dell'84,04% in CH₄. Il pretrattamento alcalino ha aumentato la rimozione di Cr al 95% e aumentato la produzione di biogas del 35,40% rispetto al campione non trattato, con la rimozione di COD solubile e TVS 93.01 e 94.0. , 68% rispettivamente. Il pretrattamento con H₂O₂ ha mostrato il miglior miglioramento nella produzione di biogas. Aumentando la solubilizzazione fino al 28,77%, oltre alla rimozione del cromo (10,84%), il pretrattamento dell'ossidazione ha dato un aumento del 58,77% nella produzione di biogas.

Il modello di Richards descrive meglio i risultati sperimentali della cinetica di produzione del metano cumulato con un $R^2 > 0.991$ in confronto ai modelli sigmoidi di Gompertz modificati e alla funzione logistica. I pretrattamenti chimici, dove il cromo è stato eliminato di più, avevano tassi di produzione di metano più elevati (rispettivamente 51,57 e 59,65 mL / g TVS / giorno per pretrattamento alcalino e ossidazione) rispetto al pretrattamento termico (46,88 mL / g TVS / giorno). Ciò dimostra che una riduzione parziale o totale degli inibitori può aumentare il tasso di produzione di metano.

L'efficacia della digestione anaerobica è condizionata dalla determinazione e dall'applicazione delle condizioni ottimali per ogni pretrattamento delle TME.

Parole chiave: Digestione anaerobica, acque reflue conciarie, pretrattamenti, solubilizzazione COD, simulazione del modello.

SOMMAIRE

Résumé.....	I
Remerciements.....	II
Nomenclature.....	III
Liste des Figures.....	IV
Liste des Tableaux.....	V
Introduction Générale.....	1

Chapitre I : Origine des eaux usées de tannerie et méthodes de traitement

I.1 Introduction.....	3
I.2 L'industrie de tannerie.....	4
I.2.1.1 Dessalage.....	4
I.2.1.2 Trempage (Soaking).....	4
I.2.1.3 Épilage et chaulage (Unhairing, Liming).....	5
I.2.1.4 Re-chaulage (Reliming).....	5
I.2.1.5 Écharnage (Fleshing).....	5
I.2.1.6 Division (Splitting).....	5
I.2.1.7 Déchaulage (Deliming).....	5
I.2.2.1 L'acétification (Pickling).....	5
I.2.2.2 Tannage au chrome.....	6
I.2.2.4 Neutralisation.....	6
I.2.2.5 Teinture.....	6
I.2.2.6 Séchage.....	6
I.2.2.7 Nourriture en bain (graissage).....	6
I.2.2.8 Séchage.....	7
I.2.3 Etape de Finissage.....	7
I.3 Caractéristiques des eaux usées de tannerie.....	10
I.4 Procédés conventionnels de traitement des eaux usées.....	11
I.4.1 Traitement primaire.....	13
I.4.1.1 Tamisage (bar, autonettoyant).....	13
I.4.1.2 Egalisation - homogénéisation - oxydation des sulfures.....	13
I.4.1.3 Traitement chimique (Coagulation-floculation).....	14
I.4.1.4 Décantation - sédimentation primaire.....	16
I.4.1.5 Déshydratation des boues.....	16
I.4.2 Traitement biologique (secondaire).....	16
I.4.2.1 Traitement biologique.....	17
I.4.2.2 Les décanteurs secondaires.....	18
I.4.2.3 Traitement biologique anaérobie.....	18
I.4.3 Traitement avancé (tertiaire).....	20
I.4.4 Traitement des boues.....	20
I.4.4.1 Déshydratation mécanique des boues.....	21
I.4.4.2 Utilisation et élimination.....	21
I.5 Conclusion.....	23
Références.....	24

Chapitre II : la Digestion Anaérobie

II.1 Introduction.....	28
II.2 Historique.....	29

II.3 Principe général de la digestion anaérobie	29
II.3.1 Les différentes étapes de la digestion anaérobie	30
II.3.1.1 L'hydrolyse	31
II.3.1.2 L'acidogènes	31
II.3.1.3 Acétogénèse	31
II.3.1.4 La méthanogènes	32
II.3.2 Facteurs affectant la stabilité du procédé de méthanisation.....	33
II.3.2.1 La température.....	33
II.3.2.2 La charge organique	33
II.3.2.3 Nutriments	34
II.3.2.4 pH, et le pouvoir tampon	34
II.3.2.5 L'inhibition.....	35
II.3.2.6 Caractéristiques de la matière organique.....	38
II.4 Les avantages et inconvénients de la digestion anaérobie	38
II.5 Les prétraitements associés à la digestion anaérobie.....	40
II.5.1 Prétraitement mécanique.....	40
II.5.2 Prétraitement thermique.....	42
II.5.3 Prétraitement chimique	43
II.5.3.1 Prétraitement acide	43
II.5.3.2 Prétraitement alcalin.....	44
II.5.3.3 Prétraitement par Oxydation	44
II.5.3.4 Prétraitement par Ozonation.....	44
II.5.4 Combinaison des prétraitements	47
II.6 Modèles cinétiques de la digestion anaérobie	47
II.6.1 Modèles sigmoïdaux	49
II.6.2 Modèles cinétiques considérés.....	50
II.6.2.1 Modèle de Gompertz	50
II.6.2.2 La fonction Logistique	51
II.6.2.3 Modèle de Richards.....	51
II.7 Conclusion	52
Références	53

Chapitre III Méthodes et Matériels

III.1. Origine et caractérisation du substrat	60
III.2. Origine de l'inoculum	60
III.3. Méthodes d'analyses	61
III.3.1 Mesure du pH	61
III.3.2 Mesure de la conductivité.....	61
III.3.3 Les solides (TS) et les solides volatiles totaux (TVS).....	61
III.3.4 Détermination de la demande chimique en oxygène (DCO soluble et Totale)	62
III.3.4.1 Détermination de la DCO totale	62
III.3.4.2 Détermination de la DCO soluble.....	62
III.3.5 Dosage du phosphore total	62
III.3.6 Détermination de l'alcalinité	63
III.3.7 Dosage des sulfures S^{-2}	63
III.3.8 Dosage de l'azote ammoniacal	63
III.3.9 Détermination des lipides	63
III.3.10 Dosage des protéines	64
III.3.11 Analyse du chrome	64

III.3.11.1 Chrome totale par absorption atomique	64
III.3.11.2 Dosage du chrome hexavalent	65
III.3.11.3 Dosage du chrome trivalent	65
III.3.12 La composition du biogaz.....	65
III.3.13 L'analyse des Ions (Sulfates et chlorures) par chromatographie ionique.....	65
III.4 Traitement par la digestion anaérobie : Le test du potentiel biochimique en méthane (BMP test)	66
III.4. 1 Méthode par manomètre	67
III.4.2 Méthode de déplacement de liquide	67
Références	69

Chapitre IV : Résultats et discussions Partie expérimentale 1

Production potentielle de biogaz par digestion anaérobie des eaux usées de tannerie : effets de la concentration et de la température

IV.1.1 Introduction.....	70
IV.1.2 Méthodes et matériels.....	71
IV.1.2.1 Origine du substrat	71
IV.1.2.2 Origine de l'inoculum	71
IV.1.2.3 Essais des batch	72
IV.1.2.4 Les procédures d'analyse	73
IV.1.3 Résultats et discussion	74
IV.1.3.1 Effet des concentrations de la DCO sur la production de biogaz à la condition mésophile (37°C).....	74
IV.1.3.2 Caractérisations finales des effluents	75
IV.1.3.2.1 Rendement de réduction des TS et TVS	75
IV.1.3.2.2 Rendement de réduction de la DCO	76
IV.1.3.2.3 Rendement final des autres paramètres considérés.....	77
IV.1.3.3 Impact des différentes concentrations de DCO sur la production de biogaz à la condition thermophile (55°C).....	79
IV.1.3.4 Caractérisations finales des effluents	80
IV.1.3.4.1 Rendement de réduction des TS et TVS	80
IV.1.3.4.2 Rendement de réduction de la DCO	81
IV.1.3.4.3 Rendement finale de plusieurs paramètres	82
IV.1.4 Conclusion	83
Références	87

Chapitre IV : Résultats et discussions Partie expérimentale 2

Influence du rapport l'inoculum sur le substrat (I / S) sur la digestion anaérobie des eaux usées de tannerie: production de biogaz et étude cinétique

IV.2.1. Introduction.....	86
IV.2.2 Méthodes et matériels.....	87
IV.2.2.1 Origine du substrat	87
IV.2.2.2 Origine de l'inoculum	87
IV.2.2.3 Essais de réacteur par BMP test	89
IV.2.2.4 Les procédures d'analyse et calculs	90
IV.2.2.5 Modélisation cinétique	90

IV.2.2.5.1	Modèle cinétique de premier ordre	90
IV.2.2.5.2	Modèle de Gompertz modifié	91
IV.2.3	Résultats et discussions.....	91
IV.2.3.1	Effet des rapports I/S sur la production de biogaz	91
IV.2.3.2	L'effet des rapports I/S sur la réduction des DCOt et DCOs	93
IV.2.3.3	L'effet des rapports I/S sur la caractéristique finale de l'effluent.....	94
IV.2.3.4	Simulation Cinétique de la production de méthane.....	95
IV.2.4	Conclusion	100
	Références	101

Chapitre IV : Résultats et Discussions partie expérimentale 3

Effet de la coagulation chimique comme prétraitement sur la digestion anaérobie des eaux usées de tannerie

IV.3.1	Introduction.....	103
IV.3.2	Méthodes et Matériels	104
IV.3.2.1	Substrat	104
IV.3.2.2	Inoculum.....	104
IV.3.2.3	Prétraitement par coagulation et floculation	104
IV.3.2.4	BMP Test.....	105
IV.3.3	Résultats et discussions.....	106
IV.3.3.1	Effet de la coagulation sur l'élimination des inhibiteurs	106
IV.3.3.2	Biodégradabilité des eaux usées des tanneries (prétraitées et non prétraitées)	107
IV.3.3.3	Composition du biogaz.....	109
IV.3.3.4	L'efficacité d'élimination de la DCO totale	110
IV.3.3.5	L'efficacité d'élimination des solides et des solides volatiles totaux	111
IV.3.3.6	Simulations des résultats de production en méthane par les modèles cinétiques.	112
IV.4	Conclusion	117
	Références	118

Chapitre IV : Résultats et Discussions partie expérimentale 4

Effet du prétraitement alcalin sur la digestion anaérobie des eaux usées de tanneries: étude expérimentale et modélisation de la cinétique de production du méthane

IV.4.4	Introduction.....	119
IV.4.2	Matériels et méthodes.....	120
IV.4.2.1	Substrat	120
IV.4.2.2	Inoculum.....	120
IV.4.2.3	Prétraitement alcalin.....	120
IV.4.3	Résultats et discussions.....	121
IV.4.3.1	Effet du prétraitement alcalin sur la solubilisation de la DCO.....	121
IV.4.3.2	Efficacité d'élimination du chrome.....	123
IV.4.3.3	L'effet du prétraitement alcalin sur la réduction des TS et TVS.....	124
IV.4.3.4	Effet du prétraitement alcalin sur la digestion anaérobie des eaux usées de tannerie	125
IV.4.3.5	Effet du prétraitement sur l'élimination de la DCO.....	126
IV.4.3.6	Effet du prétraitement sur l'élimination des TS et TVS	127
IV.4.3.7	L'effet du traitement alcalin sur la cinétique de production du méthane	128

IV.4 Conclusions.....	133
Références	134

Chapitre IV : Résultats et Discussions partie expérimentale 5 **L'effet du prétraitement thermique sur la digestion anaérobie des eaux usées de tannerie**

IV.5.1 Introduction.....	136
IV.5.2 Matérielles et méthodes	137
IV.5.2.1 Substrat.....	137
IV.5.2.2 Inoculum.....	137
IV.5.2.3 Prétraitement thermique	137
IV.5.2.4 Les tests du potentiel biochimique en méthane (BMP).....	137
IV.5.3 Résultats et discussions.....	138
IV.5.3.1 Effet du prétraitement thermique sur la solubilisation de la DCO	138
IV.5.3.2 Réduction des solides	139
IV.5.3.3 L'effet du prétraitement thermique sur la digestion anaérobie des eaux usées de tannerie	140
IV.5.3.4 La composition du biogaz	142
IV.5.3.5 effet du prétraitement thermique sur l'élimination de la DCO	143
IV.5.3.6 L'élimination des TS et TVS après le traitement thermique et la digestion anaérobie.....	144
IV.5.3.7 L'effet du traitement thermal sur la cinétique de production en méthane.....	145
IV.5.4 Conclusion	150
Références	151

Chapitre IV : Résultats et Discussions partie expérimentale 6 **L'effet de l'oxydation par peroxyde d'hydrogène sur la digestion anaérobie des eaux usées de tannerie**

IV.6.1 Introduction.....	153
IV.6.2 Méthodes et matériels	154
IV.6.2.1 Origine du Substrat.....	154
IV.6.2.2 Inoculum.....	154
IV.6.2.3 Prétraitement par le H ₂ O ₂	154
IV.6.2.4 BMP test.....	155
IV.6.3 Résultats et discussions.....	155
IV.6.3.1 Effet du prétraitement par H ₂ O ₂ sur la solubilisation de la DCO.....	155
IV.6.3.2 Efficacité de l'élimination du chrome.....	157
IV.6.3.3 L'effet du prétraitement par oxydation sur la réduction des TS et TVS	158
IV.6.3.4 Effet du prétraitement par oxydation sur la digestion anaérobie des eaux usées de tannerie	159
IV.6.3.5 Effet du prétraitement sur l'élimination de la DCO.....	161
IV.6.3.6 L'élimination des TS et TVS après le traitement par oxydation et la digestion anaérobie.....	162
IV.6.3.7 L'effet du traitement par oxydation sur la cinétique de production du méthane .	163

IV.6.4 Conclusion	168
Références	169

Chapitre IV : Résultats et Discussions partie expérimentale 7

Comparaisons des prétraitements

IV.7 Introduction171
Conclusion générale	175
Annexes	178

Abréviations

BMP test	Potentiel Biochimique du méthane
DA	Digestion anaérobie
EUT	eaux usées de tannerie
FL	Fonction Logistique
MG	Modèle de Gompertz modifié
MR	Modèle de Richards
PBSC	production de biogaz spécifique cumulée

Nomenclature

A :	Volume ultime en méthane (mL / gTVS)
DCO :	Demande chimique en oxygène soluble
DCO _{bf} :	Concentration finale de la DCO de la biomasse (inoculum)
DCO _{in} :	Concentration initiale du mélange le substrat, l'eau et l'inoculum
DCO _{mf} :	Concentration de la DCO finale du mélange incluant le substrat, l'eau et la biomasse à la fin du test BMP
DCO _{sfin} :	Concentration de la DCO soluble dans le surnageant après prétraitement (mg / L)
DCO _{si} :	Concentration de la DCO initiale du substrat
DCO _{sin} :	Concentration de la DCO soluble avant le prétraitement (mg / L)
DCOt :	Demande chimique en oxygène totale
e :	nombre d'Euler égale à 2,72
k :	Constante de vitesse de production de méthane (constante de taux de désintégration du premier ordre) (jour ⁻¹)
m % :	Pourcentage de méthane dans le biogaz
M _b :	La masse de la biomasse (inoculum).

M_m :	La masse du mélange
M_s :	La masse du substrat
n :	Nombre de moles de gaz (moles)
P_{atm} :	Pression atmosphérique égale à 1013,25 mbar
P_{cb} :	Production cumulée de biogaz (mL /gTVS STP)
P_{cm} :	Production de méthane cumulé (mL /g TVS STP)
$P_h(t)$:	Pression dans headspace à l'instant t (mbar);
PT :	Phosphore totale
r:	Coefficient de forme du modèle de Richards
R :	Constante des gaz parfaits ($J K^{-1} mol^{-1}$)
R^2 :	Le coefficient de corrélation
t :	Le temps de digestion anaérobie (jours)
TA :	Titre alcalimétrique
TAC :	Titre alcalimétrique complet
TDS:	Total dissolved solids
T_i :	Température d'incubation (K), constante à 35 ° C (308,15 K)
TKN:	Azote Kjeldahl total
TS:	Total solids
TVS :	Total volatiles solids
VDS:	Volatiles dissolved solids
V_b :	Volume de biogaz produit (mL /gTVS STP)
V_h :	Volume de l'espace libre (mL)
V_m :	Volume de méthane produit
Y :	Rendement volume spécifique cumulé en méthane (mL / g TVS)
Y_{max} :	Volume spécifique cumulé ultime en CH_4 (mL/g TVS)
Y_t :	Volume spécifique cumulé en méthane (mL/g TVS)
μ_m :	Le taux de production maximal [mL / (gTVS * jours)]
λ :	Durée de la phase de latence (jours)

Liste des Figures

Chapitre I : Origine des eaux usées de tannerie et méthodes de traitement

- Figure 1. Etape d'Echarnage (Photo prise de la tannerie DMD s.p.a. Solofra, Italie)
- Figure 2. Séchage par mise en vent (Photo prise de la tannerie DMD s.p.a. Solofra, Italie)
- Figure 3. Cuir le produit final (Photo prise de la tannerie DMD s.p.a. Solofra, Italie)
- Figure 4. Organigramme du processus de tannage
- Figure 5. Schéma de la séparation interne des flux d'eau, y compris le recyclage du chrome et l'oxydation des sulfures dans l'effluent de chaulage
- Figure 6. Dégrilleur, et principe de fonctionnement
- Figure 7. Vue schématique du système de coagulation et de floculation
- Figure 8. Récupération des boues (Photo prise de la tannerie DMD s.p.a. Solofra, Italie)
- Figure 9. Schéma de processus de traitement des eaux usées de Tannerie

Chapitre II : La digestion anaérobie

- Figure 1. Schéma de la chaîne trophique de la méthanisation et ses différentes étapes
- Figure 2. Une comparaison des processus de traitement des eaux usées anaérobie et aérobie
- Figure 3. L'effet du prétraitement sur la courbe de production du méthane
- Figure 4. Courbe de croissance bactérienne typique
- Figure 3. Exemples des courbes de production cumulatives de méthane typiques

Chapitre III : Méthodes et Matériels

- Figure 1. Les différents BMP test utilisés durant la recherche
- Figure 2. Techniques de mesure du biogaz par déplacement d'eau

Chapitre IV : Résultats et discussions partie expérimentale 1 : Production potentielle du biogaz par digestion anaérobie des eaux usées de tannerie : effet de la concentration et de la température

- Figure 1. La production cumulée de biogaz spécifique pour différentes concentrations de DCO en condition mésophile
- Figure 2. Pourcentage d'élimination des TS et TVS dans chaque batch dans les conditions mésophiles
- Figure 3. Rendement d'élimination de la DCO totale en condition mésophile
- Figure 4. La production cumulée de biogaz spécifique pour différentes concentrations de DCO en condition thermophile
- Figure 5. Pourcentage d'élimination des TS et TVS dans chaque batch en condition thermophile

Figure 6. Rendement d'élimination de la DCO totale en condition thermophile

Chapitre IV : Résultats et discussions partie expérimentale 2 : Influence du rapport l'inoculum sur le substrat (I / S) sur la digestion anaérobie des eaux usées de tannerie: production de biogaz et étude cinétique

Figure 1. Variation de la production spécifique nette cumulée de biogaz en fonction du temps de digestion à différents ISr

Figure 2. Variation des pourcentages du méthane pour les différents rapports I/S

Figure 3. Variation du rendement d'élimination de la DCOt et DCOs pour les différents rapports I/S

Figure 4. Résultats expérimentales et simulés de la production cumulée en méthane utilisant le modèle cinétique de premier ordre et le modèle de Gompert modifié

Chapitre IV : Résultats et discussions partie expérimentale 3: L'effet de la coagulation chimique comme prétraitement sur la digestion anaérobie des eaux usées de tannerie

Figure 1. Rendement d'élimination du chrome et sulfure par les différentes concentrations du coagulant

Figure 2. Volume spécifique du biogaz cumulé produit en fonction du temps

Figure 3. Composition du biogaz (%)

Figure 4. Rendement d'élimination de la DCOt par la combinaison de la coagulation et la digestion anaérobie

Figure 5. Rendement d'élimination des solides totaux après les deux traitements (la coagulation et la digestion anaérobie)

Figure 6. Rendement d'élimination des solides volatiles totaux après les deux traitements (la coagulation et la digestion anaérobie)

Figure 7. Simulation des modèles avec la production de méthane avec et sans prétraitement par coagulation (modèle Gompertz = MG; fonction Logistique= FL; modèle Richard= MR).

Chapitre IV : Résultats et discussions partie expérimentale 4 : L'effet du prétraitement alcalin sur la digestion anaérobie des eaux usées des tanneries: étude expérimentale et modélisation de la cinétique de production du méthane

Figure 1 Rendement d'augmentation de la DCO soluble en fonction du temps

Figure 2 Effet du prétraitement alcalin sur la solubilisation de la DCO

Figure 3 L'effet du prétraitement alcalin sur l'élimination du chrome

Figure 4 L'effet du prétraitement alcalin sur la réduction des TS et TVS

Figure 5 Production de biogaz spécifique cumulée (mL biogaz / g TVS)

Figure 6 Composition du biogaz

Figure 7 Efficacité d'élimination totale et soluble de la DCO

Figure 8 Efficacité d'élimination des solides totaux

Figure 9 Efficacité d'élimination des solides volatiles totaux

Figure10 Simulation des modèles avec la production de méthane avec et sans prétraitement alcalin (modèle Gompertz = MG; fonction Logistique= FL; modèle Richard= MR).

Chapitre IV : Résultats et discussions partie expérimentale 5 : L'effet du prétraitement thermique sur la digestion anaérobie des eaux usées de tannerie

Figure 1. L'effet du prétraitement thermique sur la solubilisation de la DCO

Figure 2. L'effet du prétraitement thermique sur la réduction des TS et TVS

Figure3. Production cumulé de biogaz par l'échantillon non-prétraité, et les échantillons prétraités thermiquement.

Figure4. Composition du biogaz

Figure 5. Efficacité d'élimination de la DCO totale et soluble

Figure 6. Efficacité d'élimination des TS et TVS

Figure 7. Simulation des modèles avec la production de méthane avec et sans prétraitement thermique (modèle Gompertz = MG; fonction Logistique= FL; modèle Richard= MR).

Chapitre IV : Résultats et discussions partie expérimentale 6 : L'effet de l'oxydation par peroxyde d'hydrogène sur la digestion anaérobie des eaux usées de tannerie

Figure1. Rendement d'augmentation de la DCO soluble en fonction du temps

Figure2. Effet du prétraitement par oxydation sur la solubilisation de la DCO

Figure3. L'effet du prétraitement par oxydation sur l'élimination du chrome

Figure4. L'effet du prétraitement par oxydation sur la réduction des TS et TVS

Figure 5. Production de biogaz spécifique cumulée (mL biogaz / g TVS)

Figure 6 Composition du biogaz

Figure7. Efficacité d'élimination de la DCO totale et soluble

Figure 8. Efficacité d'élimination des TS et TVS

Figure 9. Simulation des modèles avec la production de méthane avec et sans prétraitement par H₂O₂ (modèle Gompertz = MG; fonction Logistique= FL; modèle Richard= MR).

Chapitre IV : Résultats et discussions partie expérimentale 7: Comparaison des prétraitements

Figure1. L'effet des prétraitements sur la production de biogaz spécifique cumulée (mL biogaz / g TVS)

Liste des Tableaux

Chapitre I : Origine des eaux usées de tannerie et méthodes de traitement

Tableau 1 : Consommation des principaux produits chimiques, agents de tannage et eau utilisés dans un processus de tannage classique

Tableau 2 : Caractéristiques des effluents de chaque opération dans l'industrie de tannerie

Tableau 3 : Limites de rejet des effluents de tanneries traitées en France, en Italie et en Inde

Chapitre II : La digestion anaérobie

Tableau 1 : Résumé des travaux des chercheurs sur les différents inhibiteurs de la DA

Tableau 2 : Prétraitement thermique effectué par divers chercheurs avec leurs résultats

Tableau 3 : Prétraitements chimiques effectués par divers chercheurs avec leurs résultats

Tableau 4 : Différents modèles utilisés dans la littérature et leurs formes modifiées

Chapitre III : Méthodes et Matériels

Tableau 1 : Caractéristiques types des substrats et des inocula utilisés dans cette étude

Tableau 2 : Composition nutritive du média

Chapitre IV : Résultats et discussions partie expérimentale 1 : Production potentielle du biogaz par digestion anaérobie des eaux usées de tannerie : effet de la concentration et de la température

Tableau 1 : Composition du substrat et de l'inoculum

Tableau 2 : Composition des batch

Tableau 3 : Caractéristiques finale et rendement d'élimination des composants dans les conditions mésophile

Tableau 4 : Caractéristiques finale et rendement d'élimination des composants dans les conditions thermophile

Chapitre IV : Résultats et discussions partie expérimentale 2 : Influence du rapport l'inoculum sur le substrat (I / S) sur la digestion anaérobie des eaux usées de tannerie: production de biogaz et étude cinétique

Tableau 1 : Composition du substrat et de l'inoculum

Tableau 2 : Composition des batch

Tableau 3 : L'effet des I/Sr sur la caractéristique finale de l'effluent

Tableau 4 : Paramètres de simulation estimés à partir des équations du modèle cinétique de premier ordre et du modèle de Gompertz modifié

Chapitre IV : Résultats et discussions partie expérimentale 3: L'effet de la coagulation chimique comme prétraitement sur la digestion anaérobie des eaux usées de tannerie

Tableau 1 : Caractéristiques des eaux usées de tannerie et l'inoculum.

Tableau 2 : Composition des BMP test.

Tableau 3: Paramètres cinétiques estimés avec le modèle de Gompertz modifié (a), la fonction logistique (b) et le modèle de Richards (c).

Chapitre IV : Résultats et discussions partie expérimentale 4 : L'effet du prétraitement alcalin sur la digestion anaérobie des eaux usées des tanneries: étude expérimentale et modélisation de la cinétique de production du méthane

Tableau 1 : Caractéristiques des eaux usées des tanneries (mélange)

Tableau 2 : Composition des tests BMP

Tableau 3: Paramètres cinétiques estimés avec le modèle de Gompertz modifié (a), la fonction logistique (b) et le modèle de Richards (c)

Chapitre IV : Résultats et discussions partie expérimentale 5 : L'effet du prétraitement thermique sur la digestion anaérobie des eaux usées de tannerie

Tableau 1 Caractéristiques des eaux usées de tannerie et l'inoculum

Tableau 2 : Composition des tests BMP

Tableau 3: Paramètres cinétiques estimés avec le modèle de Gompertz modifié (a), la fonction logistique (b) et le modèle de Richards (c)

Chapitre IV : Résultats et discussions partie expérimentale 6 : L'effet de l'oxydation par peroxyde d'hydrogène sur la digestion anaérobie des eaux usées de tannerie

Tableau 1 : Caractéristiques des eaux usées des tanneries (mélange) et de l'inoculum

Tableau 2 : Composition des BMP test

Tableau 3 : Paramètres cinétiques estimés avec le modèle de Gompertz modifié (a), la fonction logistique (b) et le modèle de Richards (c)

Chapitre IV : Résultats et discussions partie expérimentale 7 : Comparaison des prétraitements

Tableau 1 : tableau récapitulatif des améliorations obtenus par les différents prétraitements appliqués à la DA dans la condition mésophile

Introduction générale

L'eau, source de Vie de toutes les choses sur terre, dont la qualité se détériore à cause de l'utilisation abusive et irresponsable de l'homme, a limité la vie et sa qualité et a même été la cause de la disparition pour certaines espèces. Comme les réserves abondantes d'eau douce propre se raréfient, la prise de conscience de l'importance de préserver l'environnement, et en tout premier lieu l'eau, devient une grande nécessité.

Les eaux usées industrielles consistent un problème environnemental majeur, à cause de leur grande charge de pollution qui est souvent dure, et même toxique. Les tanneries sont considérées parmi les industries les plus polluantes dans le monde. En effet, la transformation des peaux en cuir nécessite la mobilisation de grandes quantités d'eau et l'utilisation de divers produits chimiques (par exemple, la consommation moyenne d'eau des tanneries se situe entre 25 et 80 m³ par tonne de peaux brutes.). Il est évident que la principale charge polluante de ces industries se retrouve dans les rejets d'eau usée qu'il faudrait traiter. À cause de la présence d'une forte charge de pollution de nature organique dans les eaux usées de tannerie (EUT). Le traitement biologique anaérobie est souvent recommandé pour sa robustesse, les possibilités de générer du biogaz utilisable et de la réutilisation des eaux usées traitées.

Une méthode efficace pour traiter les effluents fortement chargés en matière organique biodégradable est la digestion anaérobie. La digestion anaérobie (DA) est un processus biologique qui permet l'élimination de la charge organique élevée par sa transformation en biogaz, un mélange de méthane et de dioxyde de carbone. La production et la composition du biogaz sont des paramètres fondamentaux qui renseignent sur l'efficacité de la DA et peuvent être utilisées à cet effet comme paramètres de suivi du fonctionnement, en plus d'autres facteurs. Le traitement des eaux usées industrielles permet non seulement de produire de l'énergie sous forme de méthane, mais aussi d'en économiser en supprimant l'utilisation de l'oxygène du système à boues activées.

La matière organique dans les rejets de tannerie est principalement sous forme particulière ce qui alourdit l'étape d'hydrolyse et limite les performances de la DA. Par conséquent si des moyens d'amélioration du processus d'hydrolyse sont trouvés, la production de méthane et la réduction de la pollution en bénéficierait. Cependant la forte présence de produits chimiques dans les rejets de tanneries tels que le chrome et les sulfures inhibent la DA et réduisent ses possibilités. L'idéal serait de trouver un moyen : qui améliore l'hydrolyse, réduit ou élimine les produits chimiques inhibiteurs (chrome, sulfure, etc.), sans pour autant retenir la matière organique à son niveau afin de ne pas détériorer la production de méthane et améliorer la performance de la DA en termes d'élimination de la charge organique et production de biogaz avec un fort taux de méthane.

Le travail de recherche entrepris dans le cadre de cette thèse concerne l'étude des moyens possibles d'amélioration de la digestion anaérobie dans le traitement des eaux usées de tannerie par l'application de divers prétraitements, en vue d'améliorer les rendements de production de biogaz et de la réduction de la pollution.

Introduction Générale

L'étude expérimentale de cette thèse était réalisée entre le laboratoire de l'ingénierie des procédés d'environnement (LIPE), le laboratoire de génie de l'environnement de l'université d'Istanbul, Turquie, et au laboratoire de l'université de Naples Federico II, Italie. Le travail expérimental a permis de mettre en évidence l'efficacité du procédé de digestion anaérobie dans le traitement des EUT. L'application de divers prétraitements (thermique, coagulation au FeCl_3 , alcalin au NaOH et d'oxydation au H_2O_2) a permis d'évaluer leurs effets sur la caractérisation des eaux usées de tannerie et sur la performance de la DA.

La thèse est organisée en quatre chapitres, en plus d'une introduction générale et d'une conclusion générale, dont le premier constitue une synthèse bibliographique sur l'industrie de tannerie, présentant la chaîne de traitement des peaux, cette dernière qui comporte 3 grandes parties :

- 1) Le travail de rivière (Beamhouse Processes) qui regroupe les procédés de traitement des peaux utilisant de grandes quantités d'eau et de produits chimiques afin d'éliminer toutes les matières indésirables sur les peaux (poiles, matière grasse, etc.)
- 2) Le tannage des peaux par le chrome afin de les transformer en matière imputrescible par une série d'opérations.
- 3) Le finissage dont l'objectif global est l'amélioration de l'apparence du cuir et d'atteindre les caractéristiques de performance attendues d'un cuir fini.

Ainsi une discussion sur les quantités d'eau et de produits chimiques utilisées dans chaque étape, et de plus la chaîne traditionnelle de traitement des eaux usées générées par cette industrie est considérée ainsi qu'une revue sur les études entreprises pour améliorer la chaîne de traitement des EUT.

Chapitre II constitue une synthèse bibliographique sur le procédé de la digestion anaérobie, présentant ces étapes, les conditions optimales pour son bon fonctionnement, de même, les principaux inhibiteurs de la DA. Par ailleurs, une revue des différents prétraitements utilisés pour l'amélioration du traitement des effluents est considérée.

Le chapitre III présente les analyses et les méthodes employées pour le suivi opérationnel de la digestion anaérobie.

Le chapitre IV regroupe les différentes études réalisées sur la digestion anaérobie des EUT, les différents prétraitements testés pour augmenter le rendement de la digestion anaérobie. Les prétraitements étudiés dans cette recherche sont : la coagulation, le traitement alcalin, le traitement thermique, et l'oxydation par H_2O_2 . En présentant l'analyse et l'interprétation des résultats obtenus durant le suivi expérimental des différents cas, l'étude cinétique par simulation est également entreprise, utilisant trois modèles sigmoïdes (modèle de Gompertz modifié, la fonction logistique, et le modèle de Richards). Une comparaison générale entre les rendements des différents prétraitements testés est considérée à la fin de ce chapitre.

À la fin, une conclusion générale est présentée, où sont rappelés les objectifs fixés et les résultats obtenus avec des recommandations.

Chapitre I : Origine des eaux usées de tannerie et méthodes de traitement

I.1 Introduction

La tannerie est l'une des industries les plus anciennes au monde, notamment dans les pays comme l'Inde, l'Italie, la Turquie, la Chine, le Pakistan, le Brésil et l'Éthiopie[1]. En Italie, la production des tanneries est d'environ 17% de la production mondiale et de 62% de celle de l'Union européenne [2,3].

L'industrie de tannerie est un ensemble d'opérations visant à transformer les peaux brutes d'animaux, matière extrêmement putrescible, en une matière stable, qui est le cuir. C'est un produit industriel, ayant de nombreuses applications dans les secteurs aval de l'industrie de produits de consommation. Le processus consiste en une suite d'opérations de nature chimique et mécanique complexes, parmi lesquelles il faut distinguer l'étape fondamentale du tannage, qui donne au cuir sa stabilité et ses propriétés essentielles[2][4,5]

Les plupart étapes du procédé de fabrication du cuir sont aujourd'hui encore identiques à celles du passé, mais l'industrie du tannage a subi d'importants changements et de nombreuses améliorations. La croissance de l'industrie chimique a entraîné le remplacement des agents tannants traditionnels tels que les tanins végétaux et les huiles animales par des produits chimiques basés principalement sur le chrome. Ce produit chimique est le plus utilisé dans le procédé de tannage, car il agit rapidement et produit un cuir doté de propriétés physiques et chimiques contrôlées. Bien que pour certains types de cuir, le tannage végétal soit toujours utilisé. Ainsi, en dehors des opérations mécaniques et des manipulations nécessaires, le procédé de tannage est fondamentalement un procédé chimique[6,7].

Les différents produits chimiques utilisés et les rejets générés par les étapes du traitement des peaux rendent ces industries des plus polluantes industries dans le monde, générant de forts volumes d'eaux usées difficiles à traiter. Ces eaux usées sont caractérisées par de fortes concentrations de sels inorganiques (chrome), des matières organiques ainsi que des matières en suspension (chaux, poils, déchets d'écharnage, etc.) pouvant contaminer les eaux naturelles et les rendre inappropriées à alimenter les systèmes de potabilisation. Les eaux usées de tanneries déversées sur le sol auront des effets négatifs sur la productivité du sol et peuvent le rendre stérile. L'infiltration des eaux usées aura des effets adverses sur la qualité des eaux souterraines[8].

Afin de comprendre la complexité et la nature des eaux usées de tannerie, ce chapitre met en évidence les différentes opérations de transformations des peaux brutes jusqu'au produit final à savoir le cuir. La caractérisation des eaux usées produits par chaque étape du processus est d'abord présentée, suivie par les différents procédés applicables pour le traitement des effluents générés par cette industrie.

I.2 L'industrie de tannerie

À ce jour, il n'y a que deux procédés de fabrication du cuir, à savoir le tannage végétal et le tannage au chrome. En tannage végétal, des agents tannants naturels sont utilisés tels que l'écorce des arbres quebracho ou l'extrait d'acacia nilotica. Pour le deuxième type, le chrome est l'agent tannant dans ce procédé.

Le principe de l'étape de tannage est que le collagène réagit en tannage végétal, avec les tanins végétaux par liaison hydrogène pour former une matrice stable. Dans le tannage au chrome, la diffusion du sel de chrome (III) dans la matrice cutanée à pH 3,5- 4 entraîne une liaison irréversible de Cr (III) à la protéine de collagène par une liaison covalente coordonnée. Le procédé de tannage végétal est utilisé pour la production des cuirs épais tandis que le tannage au chrome est utilisé pour la production de cuirs légers tels que des tiges de chaussures et des cuirs d'ameublement. Les cuirs ou peaux tannés au chrome sont appelés bleu mouillé (Wet-Bleu). Environ 90% du cuir produit dans le monde provient du procédé de tannage au chrome [9].

Les procédés de conditionnement des peaux et de fabrication du cuir comprennent une série de traitements chimiques, utilisant un grand nombre de produits chimiques (surfactants, colorants acides et métaux lourds, huiles de tannage naturelles ou synthétiques, sels, etc.) pour transformer la peau animale en une matière inaltérable et un produit imputrescible [10], accompagnés d'une forte consommation d'eau (par exemple, la consommation moyenne d'eau par les tanneries est comprise entre 25 et 80 m³ par tonne de matière première) et d'une importante pollution [11].

Les étapes de production du cuir sont représentées schématiquement dans la figure 1. Trois grandes étapes de traitements sont distinguées dans une tannerie, la première est Beamhouse ou travail de rivière, en suite le tannage, et la troisième le finissage.

I.2.1 Première étape : travail de rivière (Beamhouse Processes)

La peau ayant perdu sa fraîcheur durant la période de conservation doit être réhydratée, c'est durant le travail de rivière que cette opération ait lieu. Les peaux subissent alors les opérations suivantes [12] :

I.2.1.1 Dessalage

L'opération consiste à dessaler les peaux en les brossant avec des dessaleurs mécaniques. Les peaux subissent une réhydratation pour faciliter l'absorption des additifs chimiques en solution, les matières premières seront réhydratées dans le procédé de "trempage".

I.2.1.2 Trempage (Soaking)

Le trempage a pour objectif de permettre aux peaux de réabsorber l'eau qu'elles ont perdu après leur dépouillement, de les nettoyer (élimination des excréments, du sang, des salissures, etc.) et d'éliminer les substances inter-fibrillaires.

Le procédé est réalisé dans un bain nettoyant, avec des temps de séjours pouvant aller de quelques heures à quelques jours, selon le type de matières premières utilisées. Parfois des additifs de reverdissage sont ajoutés, tels que les agents tensio-actifs, les préparations enzymatiques et les bactéricides.

1.2.1.3 Épilage et chaulage (Unhairing, Liming)

L'épilage et le chaulage ont pour objectif d'éliminer les poils, les substances inter-fibrillaires et l'épiderme. Ces opérations sont réalisées par des traitements chimiques et mécaniques. Les substances kératineuses (poils, racines des poils, épiderme) et la graisse sont éliminées des peaux, principalement avec des sulfures (NaHS ou Na_2S) et de la chaux. Les alternatives aux sulfures inorganiques consistent à utiliser des composés organiques tels que les mercaptans (ou thiol qui est un composé organique comportant un groupement thiol-SH) ou le sodium thioglycolate ($\text{C}_2\text{H}_3\text{NaO}_2\text{S}$) en combinaison avec des alcalins forts et des composés aminés[6].

1.2.1.4 Re-chaulage (Reliming)

Le re-chaulage est effectué de la même manière que le chaulage. Le carbonate de sodium ou l'hydroxyde de sodium est utilisé en petites quantités pour accélérer le gonflement afin d'obtenir une meilleure ouverture des fibres de collagène dans une période très courte[9].

1.2.1.5 Écharnage (Fleshing)

L'écharnage est un grattage mécanique des substances organiques excessives (tissu conjonctif, amas de graisse, etc.) afin de les éliminer des peaux. Les peaux sont acheminées entre des rouleaux et des lames en forme de spirale rotative par la machine d'écharnage.

1.2.1.6 Division (Splitting)

La division a pour objectif d'égaliser l'épaisseur des peaux et de les séparer horizontalement en un feuillet côté fleur. La division donne une portion de grain d'épaisseur uniforme. Ce procédé s'effectue sur des machines prévues à cet effet, équipées d'une lame à ruban.

1.2.1.7 Déchaulage (Deliming)

Le déchaulage a pour objectif d'éliminer la chaux résiduelle des peaux. Ceci implique une réduction graduelle du pH (par lavage et addition de produits chimiques de déchaulage). Pendant cette étape, des sels de sulfate d'ammonium, de chlorure d'ammonium, de bisulfite de sodium ou des acides faibles sont utilisés dans diverses combinaisons pour convertir la chaux résiduelle en sels solubles. A mesure que cette étape progresse, le gonflement alcalin excessif commence à disparaître et les peaux retrouvent leur épaisseur normale. Le déchaulage est complété par un rinçage pour éliminer les sels solubles éventuellement formés[12].

1.2.2 Deuxième étape (Tannage) [6]

Les peaux après les travaux de rivière sont toujours putrescibles, pour les transformer en matière imputrescible une série d'opérations s'impose :

1.2.2.1 L'acétification (Pickling)

L'acétification est le processus par lequel de l'acide sulfurique et du sel commun (NaCl) sont ajoutés aux peaux issus de la première étape, afin de faciliter le tannage. Du sel (10% w/w), l'acide sulfurique (1% w/w) et de l'acide formique (0.5% w/w) sont ajoutés ensemble. Le pH du mélange est compris entre 3.0 et 3.5 pour un tannage végétal et entre 2.8 et 3.2 pour un tannage au chrome[6].

1.2.2.2 Tannage au chrome

Le tannage a pour effet de stabiliser les fibres de collagène grâce aux agents tannants de telle manière que les peaux deviennent insensibles à la putréfaction ou à la décomposition[4]. Dans ce procédé, les fibres de collagène sont stabilisées par l'action réticulant des agents tannants. Le sulfate de chrome basique (8% w/w) est utilisé comme agent de tannage, du bicarbonate de sodium (1% w/w) et du formiate de sodium (1% w/w) dissous dans l'eau. Les peaux tannées au final sont appelées des bleus humides (Wet-Bleu)[9].



Figure1. Étape de tannage (Photo prise de la tannerie DMD s.p.a. Solofra, Italie)

1.2.2.3 Re-tannage

Les peaux bleus humides sont lavées à l'eau et tannées avec du sulfate de chrome basique dans l'eau. Le formiate de sodium et le bicarbonate de sodium sont utilisés dans le procédé pour faciliter une bonne fixation du chrome[9].

1.2.2.4 Neutralisation

L'objectif de la neutralisation est d'éliminer l'excès d'acide présent sur le cuir et également de conditionner le cuir pour une opération subséquente de teinture et de liqueur de graisse. Le bleu humide lavé est neutralisé par l'addition de formiate et de bicarbonate de sodium. Le pH final de la peau est compris entre 4.8 et 5.3[9].

1.2.2.5 Teinture

Le but de la teinture est de colorer le cuir sans cacher les attributs naturels de sa surface. Différents colorants sont utilisés pour le cuir tanné au chrome par opposition au cuir tanné végétal. Les colorants acides ou anioniques se fixent particulièrement bien sur le cuir tanné au chrome et moins facilement sur le cuir tanné végétal, alors que c'est le contraire pour les colorants basiques ou cationiques.

1.2.2.6 Séchage

Le séchage a pour objectif de sécher le cuir tout en optimisant la qualité et le rendement surfacique. Il existe un large éventail de techniques de séchage et certaines peuvent être combinées entre elles. Chaque technique a une influence spécifique sur les caractéristiques du cuir. Les techniques de séchage comprennent : l'essorage, la mise au vent, la centrifugation, le séchage en suspension, le séchage sous vide, le cadrage et le séchage sur plaques[4].

1.2.2.7 Nourriture en bain (graissage)

Les cuirs doivent être graissés pour avoir les caractéristiques spécifiques du produit et pour rétablir la teneur en graisse perdue au cours des procédures précédentes. Les huiles utilisées sont des huiles d'origine animale ou végétale, ou encore des huiles synthétiques à base d'huile minérale. L'utilisation de différentes quantités d'huile permet de faire varier la souplesse du

Chapitre I : Origine des eaux usées de tannerie et méthodes de traitement

produit final. Le cuir re-tanné, coloré et nourri est habituellement lavé avant d'être empilé sur un chevalet pour vieillir (pour laisser la graisse migrer depuis la surface jusqu'au cœur de la peau).

1.2.2.8 Séchage

Le séchage du cuir est d'une grande importance dans le processus de fabrication car cette opération a une influence technique sur la qualité du cuir.

En règle générale, l'essorage et la mise au vent permettent de réduire mécaniquement la teneur en humidité avant d'appliquer une autre technique de séchage pour sécher davantage le cuir.

En règle générale, il n'est pas recommandé de sécher le cuir trop rapidement ou à une température trop élevée. Cependant, l'opération ne doit pas non plus être trop lente, sinon le coût de l'usine serait trop élevé.[6]



Figure 2. Séchage par mise en vent (Photo prise de la tannerie DMD s.p.a. Solofra, Italie)

1.2.3 Etape de Finissage

L'objectif global du finissage est d'améliorer l'apparence du cuir et d'atteindre les caractéristiques de performance attendues d'un cuir fini. En ce qui concerne : la couleur, la brillance, le toucher, la flexibilité, l'adhérence, la solidité au frottement, ainsi que d'autres propriétés incluant l'extensibilité, la résistance à la cassure, la solidité à la lumière et à la transpiration, la perméabilité à la vapeur d'eau et la résistance à l'eau telles qu'elles sont requises pour l'utilisation finale. Il existe un large éventail de méthodes d'application, chacune d'elles ayant ses avantages et ses inconvénients. Il est possible d'utiliser plusieurs méthodes en association pour obtenir l'effet souhaité sur le produit fini. En règle générale, les opérations de finissage comportent les procédés de finissage mécanique et l'application d'une couche de surface[4].

Après avoir terminé, la surface de la peau est déterminée, et le produit est uniforme en couleur et épaisseur, et sans défauts de surface.

Les objectifs ainsi atteints par le processus complexe de tannerie en plusieurs étapes sont les suivants :

- Rendre les cuirs et les peaux résistants à la décomposition bactérienne, en particulier lorsqu'ils sont mouillés.
- Atteindre les propriétés physiques spécifiées dans les cuirs et peaux tannés tels que la résistance à la traction, la résistance à l'abrasion et la résilience.
- Rendre le cuir insoluble dans l'eau à des températures relativement élevées.



Figure 3. Cuir le produit final (Photo prise de la tannerie DMD s.p.a. Solofra, Italie)

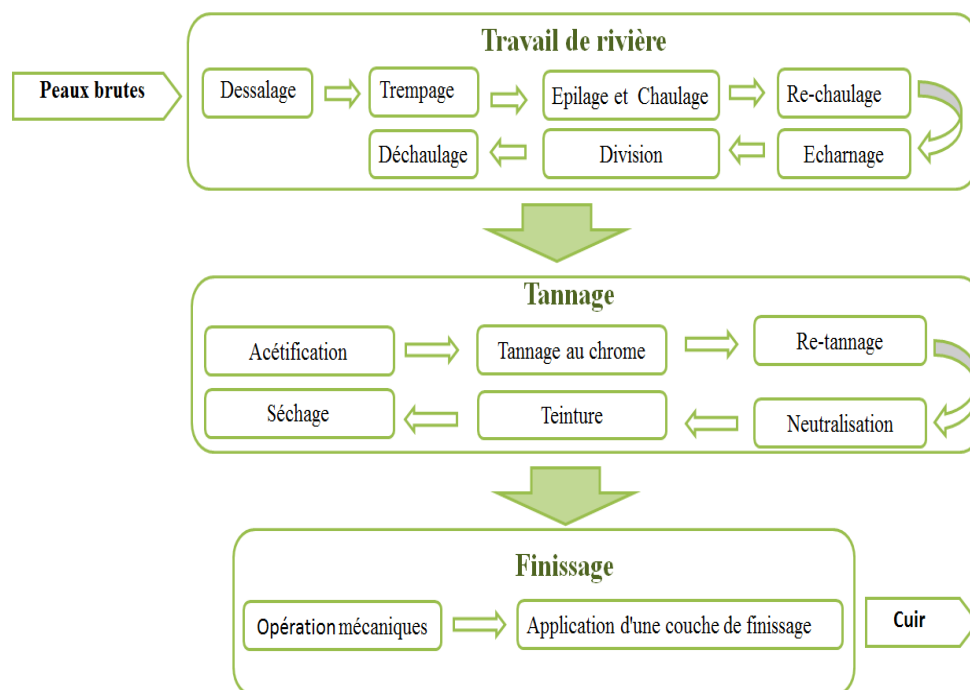


Figure 4. Organigramme du processus de tannage[13]

L'industrie de cuir a été considérée comme un secteur industriel majeur causant la pollution de l'eau[7], [13–15]. Les procédés de traitement de peaux consomment beaucoup d'eau et exigent une grande variété d'additifs chimiques, le tableau 1 présente la consommation et la quantité de matières utilisées dans chaque étapes de traitement des peaux brutes.

Chapitre I : Origine des eaux usées de tannerie et méthodes de traitement

Tableau 1 : Consommation des principaux produits chimiques, agents de tannage et eau utilisés dans un processus de tannage classique [14].

Procédé de traitement	Produit chimique et eau utilisés	Quantité Kg/jour	Quantité T/année
Déssalage	Peaux humides salées (500 pièces)	1000	300
Trempage	Eau Poudre blanchissante Agent mouillant Busan 30	3400 1.67 4.17 1.67	1020 0.5 1.25 0.5
Chaulage	Eau Chaux (Ca (OH) ₂ 90% CaCO ₃ 65%, CaSO ₄ 35%) Sulfure de sodium Na ₂ S	2083 50 29.17	625 15 8.75
Déchaulage	Eau Sulfate d'ammonium (NH ₄) ₂ SO ₄ Chlorure d'ammonium NH ₄ Cl	416.67 25 4.17	125 7.5 1.25
Acétification	Eau Chlorure de sodium NaCl Acide Sulfurique H ₂ SO ₄ Acide Formique CH ₂ O ₂ Formate	3750 625.5 10 1.67 4.17	1125 1875 6 0.5 1.25
Tannage au chrome	Eau Sulfate de chrome de base Cr ₂ (SO ₄) ₃ • 12 (H ₂ O) Bicarbonate de sodium NaHCO ₃ Acide formique CH ₂ O ₂ Formate de sodium Conservateur	2666.67 33.3 6.25 1.67 1.67 2.5	800 10 1.875 0.5 0.5 0.75
Neutralisation	Eau Bicarbonate de sodium NaHCO ₃	1083 8.3	325 2.5
Teinture	Eau Les colorants Formate de calcium	500 5.83 3	150 1.75 0.9
Nourriture en bain (graissage)	Eau Extraits de bronzage Liqueur grasse Syntan B	1250 35 15 12.5	37.5 10.5 4.5 37.5
Lavage de sol varié	Eau	6m ³ /jour	1800m ³ /année

Comme décrit dans le tableau 1, une variété de produits chimiques, qui comprennent la chaux, le chlorure de sodium, le carbonate de sodium, le chlorure d'ammonium, l'acide sulfurique, le chrome, les tanins et les colorants, en plus d'un grand volume d'eau, sont utilisés dans la fabrication du cuir. Pendant le traitement, seulement 30% à 40% des produits chimiques sont absorbés et les produits chimiques non utilisés restants sont rejetés dans les eaux usées avec les

Chapitre I : Origine des eaux usées de tannerie et méthodes de traitement

autres déchets générés à chaque étape séquentielle [14,15]. Les caractéristiques des eaux usées des tanneries varient considérablement d'une tannerie à l'autre en fonction de la taille de l'industrie, des produits chimiques utilisés pour chaque processus; la quantité d'eau utilisée et le type de produit fini manufacturé [19]. D'une façon générale, les eaux résiduaires de tannerie peuvent être caractérisées par un taux de matières solides élevé, par une couleur sombre, par des odeurs désagréables et par des matières concentrées solubles et insolubles, organiques et inorganiques. Des études qualitatives ont montré que les eaux résiduaires de tannerie sont chargées principalement en : chaux, protéines, sulfures, sels de chrome, carbonate de sodium, huiles, détergents, et poils.

En raison de la forte pollution des effluents de tanneries qui se déversent dans les terres, les rivières et les eaux souterraines, la vie dans les zones environnantes qui entoure ces industries est très discutable. Les expositions directes et indirectes causent des maladies graves, même des expositions relativement mineures se produisant fréquemment peuvent éventuellement atteindre des niveaux toxiques [17].

I.3 Caractéristiques des eaux usées de tannerie

Les effluents de tannerie regroupent les rejets de l'atelier de rivière (basique) et les rejets de l'atelier de tannage (acide). Vu la différence de consommation de produits chimique dans chaque étape, la caractéristique des effluents sortant de chaque opération est différente aussi.

Le tableau 2 indique les principaux paramètres des eaux résiduaires de tannerie de chaque opération exprimé en mg/L.

Tableau 2 : Caractéristiques des effluents de chaque opération dans l'industrie de tannerie [17]

Opérations	Trempage	Chaulage	Déchaulage	Acétfication	Tannage au chrome	Re-tannage au chrome	Neutralisation	Teinture et Nourriture en bain (graissage)
pH	7.5-8	10.0-12.5	7.0-9.0	2.0-3.0	2.5-4.0	3.5-4.0	4.0-6.5	3.5-4.5
DBO	1100-2500	5000-10000	1000-3000	400-700	350-800	1000-1500	800-1100	1000-2000
DOC	3000-6000	10000-25000	2500-25000	1000-3000	1000-2500	5500-6000	2000-4500	2500-7000
TS	35000-55000	24000-48000	5000-12000	35000-70000	30000-60000	20000-25000	10000-14000	40000-10000
TDS	32000-48000	18000-30000	3000-8000	34000-67000	29000-57.500	18000-22000	9000-12500	36000-8000
TSS	3000-7000	6000-18000	2000-4000	1000-3000	1000-2500	2000-3000	1000-15000	400-900
Cl	15000-30000	4000-8000	1000-2000	20000-30000	15000-25000	2000-2500	15000-25000	300-1000
S ²⁻	-	200-500	30-60	-	-	-	-	-
SO ₄ ²⁻	-	600-1200	2000-4000	12000-18000	12500-19000	6000-10000	1000-2000	1200-2500
Cr	-	-	-	-	1500-4000	1000-2000	15-30	50-300

Tous les paramètres sont en mg/L sauf le pH

Il est évidant que le débit et la composition des différents flux de déchets de chaque étape de traitement soient variables, Ils sont caractérisés par des concentrations élevées de matière organique (protéines et graisses), de solides en suspension et de solides dissous (organiques et

Chapitre I : Origine des eaux usées de tannerie et méthodes de traitement

inorganiques), constitués respectivement de matière protéique soluble / colloïdale et de sels en excès provenant d'additifs chimiques de traitement) [10,20].

D'après ce qui précède, il est clair que les eaux usées de tannerie sont extrêmement polluantes et nécessitent un traitement approprié avant leur rejet. L'augmentation de la demande en eau et la recherche de sources propres ont nécessité la révision et la modernisation constantes des systèmes d'élimination des effluents de tanneries, afin de préserver la qualité des milieux récepteurs. Cela a entraîné le développement d'un certain nombre de méthodes de traitement différentes pour réduire l'impact de ces eaux usées sur l'environnement.

I.4 Procédés conventionnels de traitement des eaux usées

Le traitement des eaux usées est un processus en plusieurs étapes visant à purifier les eaux usées avant de les déverser dans le milieu naturel ou qu'elles soient réutilisées. L'objectif est de réduire ou d'éliminer la matière organique, les solides, les éléments nutritifs, le Cr et les polluants.

Par conséquent, le rejet est réglementé par des valeurs limites normées promulguées par les autorités publiques. Le tableau 3 montre les valeurs limites pour les effluents de tannerie traités en France, en Italie et en Inde[21].

Tableau 3 : Limites de rejet des effluents de tanneries traitées en France, en Italie et en Inde[21,22].

Paramètres	Unité	France		Italie		Inde	
		Surface	égout	Surface	égout	Surface	égout
pH	-	6.5-8.5	6.5-8.5	5.5-9.5	5.5-9.5	5.5-9.0	5.5-9.0
DCO	mg/L	125	2000	160	500	250	-
DBO ₅	mg/L	30	800	40	250	30	350
MES	mg/L	35	600	40-80	200	100	100
NH ₄ ⁺	mg/L	-	-	15	30	50	50
TKN	mg/L	-	-	-	-	100	-
NO ₃ ⁻²	mg/L	-	-	20	-	-	-
N totale	mg/L	15-30	150	-	-	-	-
S ⁻²	mg/L	-	-	1	2	2	-
Cr ⁺⁶	mg/L	0.1	0.1	0.2	0.2	0.1	2.0
Cr ⁺³	mg/L	1.5	1.5	-	4.0	-	-
Cr totale	mg/L	-	-	2.0	4.0	2	2
Phénol	mg/L	0.3	-	-	-	1	5
Cl ⁻	mg/L	-	-	1200	1200	-	-
SO ₄ ⁻²	mg/L	-	-	1000	1000	1000	1000
Aluminium	mg/L	-	-	1.0	2.0	-	-
Fer	mg/L	-	-	2.0	4.0	-	-

Comme indiqué dans le tableau 3, différentes valeurs limites de rejet sont définies par les pays. L'Italie est généralement caractérisée par les limitations les plus fortes en matière de rejet d'effluents de tannerie traités dans les eaux de surface et les égouts par rapport à la France et à l'Inde. Cependant, des valeurs limites spécifiques sont définies par les autorités régionales pour certaines stations d'épuration situées près de la mer ou si l'effluent est mélangé avec les eaux usées municipales[22].

Les trois principales catégories d'eaux usées de tannerie, chacune ayant des caractéristiques très distinctives, sont :

Chapitre I : Origine des eaux usées de tannerie et méthodes de traitement

- Les effluents émanant de la partie de travail de rivière- chaulage, déchaulage / bombage, eau provenant des machines d'aplatissement et de fendage ; ils contiennent des sulfures, leur pH est élevé, mais ils ne contiennent pas de chrome.
- Effluents émanant du Tannage (tannage et re-tannage, neutralisation) - teneur élevée en Cr, avec un pH acide.
- Trempage et autres effluents généraux, principalement issus d'opérations de post-tannage (graissage, teinture) - faible teneur en Cr[22].

Il est très important de séparer ces flux et de les prétraiter séparément en fonction de leurs caractéristiques afin d'éviter les risques de sécurité (formation de sulfure d'hydrogène mortel) et de réduire le coût de traitement et d'élimination des boues (pour éviter la contamination des boues par Cr). Le mélange des rejets de chaulage et de tannage provoque non seulement l'odeur désagréable typique des tanneries mal gérées; le gaz mortel toxique résultant, le sulfure d'hydrogène (H_2S), est toujours de loin le tueur le plus fréquent dans les accidents de tannerie [8].

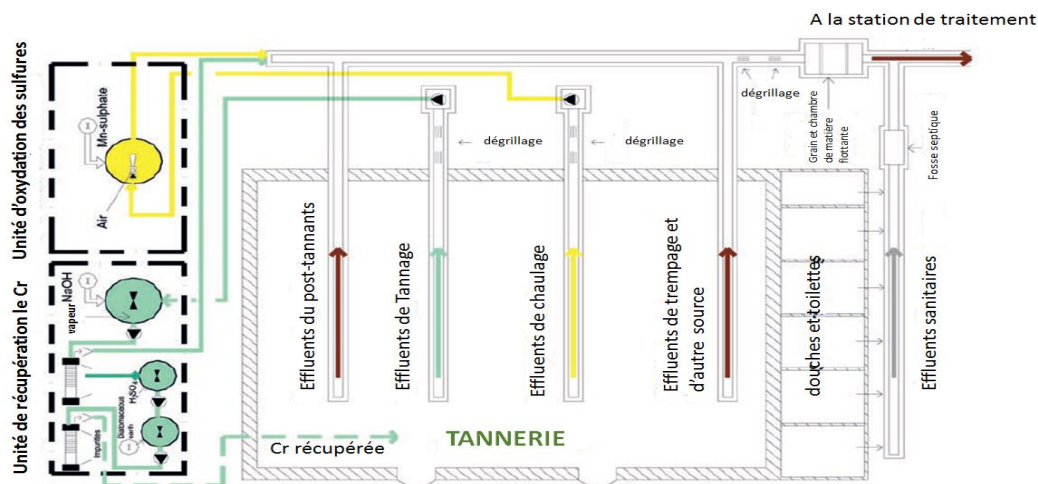


Figure 5. Schéma de la séparation interne des flux d'eau, y compris le recyclage du chrome et l'oxydation des sulfures dans l'effluent de chaulage[22].

Plusieurs méthodes d'élimination du chrome et des sulfures ont été étudiées, comme l'adsorption [23,24], Esmaili et al [25] ont étudié l'élimination du chrome trivalent issu des eaux usées de tannerie par précipitation, en essayant plusieurs agents précipitants, comme NaOH, CaOH, et MgO. Les résultats ont montré que le pH optimal était de 8-9 et que le volume le plus faible de boue générée après la sédimentation correspondait au traitement par MgO. L'élimination des sulfures est réalisée par stripping, en premier lieu une acidification des effluents, généralement, par l'acide sulfurique, en suite par aération à l'aide d'air comprimé introduit au sein de l'eau usée de tannerie. Le courant d'air entraîne ainsi les vapeurs de H_2S formées qui seront recueillies dans une solution d'hydroxyde de sodium [26]. L'étude de Kothiyal et al [27] dont le but était la comparaison entre une aération normale et l'injection de l'oxygène en présence et en absence du catalyseur $MnSO_4$. L'élimination du sulfure et de la DCO par injection d'oxygène pur s'est révélée deux fois plus efficace que l'aération normale.

Chapitre I : Origine des eaux usées de tannerie et méthodes de traitement

L'efficacité d'élimination de la DCO et du sulfure après 7 heures d'injection d'oxygène à 0,5 L/minutes avec l'ajout du catalyseur $MnSO_4$ était respectivement de 82.68% et de 76.83%.

Le traitement conventionnel des eaux usées implique généralement des processus mécaniques, physico-chimiques et biologiques. Les phases principales de traitement sont : le traitement primaire (traitement physico-chimique), le traitement biologique (secondaire), le traitement avancé (tertiaire), et le traitement et l'élimination des boues.

I.4.1 Traitement primaire

Les objectifs de cette étape de traitement des eaux usées de tannerie est d'éliminer les matériaux de grande taille ainsi que l'élimination presque complète du Cr et des sulfures afin d'éviter les chocs dans le traitement biologique. De plus, la majeure partie des solides en suspension est également éliminée, dans cette étape, accompagnée d'une diminution significative de la charge DBO/DCO ainsi la phase de traitement biologique sera moins chargée et moins couteuse.

Les étapes de base du traitement primaire sont : Tamisage (bar, autonettoyant), Egalisation - homogénéisation - oxydation des sulfures, Traitement chimique (coagulation, floculation), Sédimentation, Déshydratation des boues.[22]

I.4.1.1 Tamisage (bar, autonettoyant)

Le but est l'enlèvement des matières flottantes. Une chambre simple et non aérée de prélèvement de grains et de matières flottantes est habituellement placée dans un canal de gravité horizontal immédiatement après le tamisage.

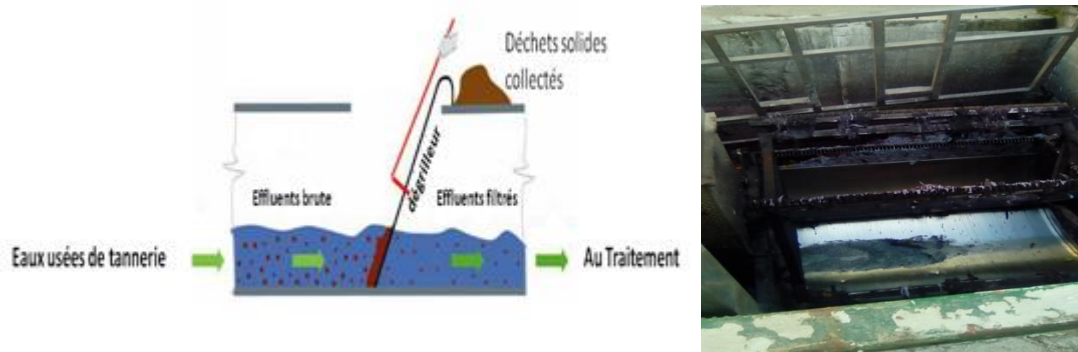


Figure 6. Dégrilleur, et principe de fonctionnement

I.4.1.2 Egalisation - homogénéisation - oxydation des sulfures

Les principaux objectifs dans ces étapes sont l'homogénéisation de l'effluent ; et l'élimination des sulfures, principalement par oxydation catalytique.

Il est très important de maintenir toutes les matières particulaires en suspension, c'est-à-dire d'éviter la sédimentation des solides. Ceci est réalisé en utilisant des dispositifs de mélange et d'aération tels que des systèmes à insufflation d'air (préféré), des éjecteurs Venturi et des aérateurs fixes ou flottants. En pratique, le volume du réservoir d'égalisation correspond au débit journalier total des effluents[22].

Environ 1 kg d' O_2 est nécessaire pour oxyder 1 kg de S^{-2} en thiosulfate, alors que l'efficacité de transfert de l'oxygène est d'environ 1.5 kg O_2 / kWh. Dans la pratique, l'attention est concentrée

sur l'énergie nécessaire pour maintenir les solides en suspension (environ 50 W / m³) [22]. Ce qui est alors suffisant pour l'oxydation des sulfures avec une quantité de catalyseur MnSO₄·4 H₂O, d'environ 20 g par mètre cube de capacité du réservoir.

1.4.1.3 Traitement chimique (Coagulation-floculation)

Des produits chimiques sont ajoutés afin d'améliorer et d'accélérer la sédimentation des solides en suspension, en particulier des matières fines et colloïdales. Dans les opérations de traitement des eaux usées, les procédés de coagulation et de floculation sont utilisés pour séparer les solides en suspension de l'eau. Les solides finement dispersés (colloïdes) en suspension dans les eaux usées sont stabilisés par des charges électriques négatives sur leurs surfaces, les amenant à se repousser les uns les autres. Comme cela empêche la collision de ces particules chargées pour former des masses plus grandes, appelées floccs, elles ne se déposent pas[28].

La coagulation est la déstabilisation des colloïdes en neutralisant les forces qui les séparent. Les coagulants cationiques fournissent des charges électriques positives pour réduire la charge négative des colloïdes. En conséquence, les particules entrent en collision pour former des particules plus grosses (floccs). Un mélange rapide est nécessaire pour disperser le coagulant dans tout le liquide. Il faut veiller à ne pas sur-doser les coagulants, car cela peut provoquer une inversion complète de la charge et ainsi re-stabiliser le complexe colloïde.

La floculation est l'action des polymères pour former des ponts entre les floccs et lier les particules en grands agglomérats. Dans ce procédé, il est essentiel que l'agent flocculant soit ajouté par mélange lent et doux pour permettre le contact entre les petits floccs et les agglomérer en particules plus grosses. Les particules agglomérées nouvellement formées sont assez fragiles et peuvent être brisées par des forces de cisaillement pendant le mélange. Il faut également veiller à ne pas sur-doser le polymère, car cela entraînerait des problèmes de décantation / clarification.

Une fois que les particules en suspension sont flocculées en particules plus grosses, elles peuvent généralement être éliminées du liquide par sédimentation, filtration, ou flottation. La réaction de floculation n'augmente pas seulement la taille des particules de floccs afin de les décanter plus rapidement, mais affecte également la nature physique des floccs, les rendant moins gélatineux et donc plus faciles à déshydrater.

Les coagulants inorganiques sont des composés qui cassent les suspensions colloïdales et aident à la formation de floccs. Les coagulants les plus fréquemment utilisés dans le traitement des effluents de tannerie sont :

- alum: sulfate d'aluminium industriel Al₂ (SO₄)₃ • 18H₂O
- Sulfate de fer: FeSO₄ industriel • 7H₂O
- Chlorure de fer : FeCl₃ industriel • 6H₂O
- chaux : hydroxyde de calcium industriel Ca (OH)₂

Les agents de coagulation - les flocculants - sont des polyélectrolytes organiques (anioniques) solubles dans l'eau qui favorisent l'agglomération des matières colloïdales et des matières en suspension très fines, améliorant ainsi l'impact de la coagulation.

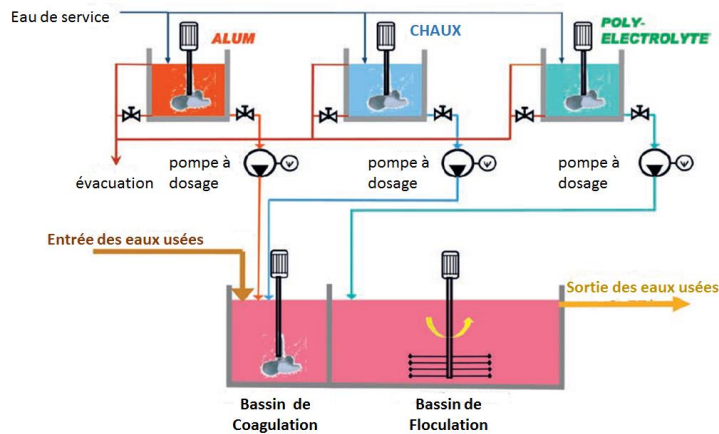


Figure 7. Vue schématique du système de coagulation et de floculation[22]

La chaîne de traitement des eaux usées de tannerie dans la plus part des pays implique le procédé de coagulation / floculation car il est considéré comme le plus efficace des procédés et le plus couramment utilisé pour éliminer les charge organiques, les matières solides, ainsi que le chrome sous forme d'hydroxyde[29–35].

Plusieurs recherches sur l'efficacité et l'amélioration de ce procédé ont été entreprises, Ignacio garrote et al [36] trouvaient que deux cycles de traitement ont réduit la DCO de l'effluent de 87%, produisant une eau usée incolore et inodore sans solides en suspension appréciables. Song et al [37] ont étudié le traitement des eaux usées de tannerie par coagulation chimique, qui contenaient une concentration moyenne de chrome d'environ 12 mg/L, en utilisant $Al_2(SO_4)_3$ et $FeCl_3$ comme coagulants. Le but de leur travail était d'optimiser à la fois le pH et le dosage des coagulants pour éliminer les solides en suspension, les matières organiques et le chrome. Ces substances ont été éliminées avec succès, avec des pourcentages d'élimination compris entre 38-46%, 30-37% et 74-99%, respectivement. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec une dose de $FeCl_3$ de 800 mg/L et un pH de 7,5. Pour améliorer l'efficacité de la coagulation ainsi que pour minimiser les coagulants résiduels dans l'effluent.

Les dernières années, l'électrocoagulation est apparue comme une nouvelle technique de traitement des eaux usées de tannerie. Récemment, de nombreuses recherches ont été menées sur l'application de ce procédé pour le traitement des eaux usées de tannerie. Par exemple Sahul et al [38] ont étudié le traitement par électrocoagulation de différentes eaux usées industrielles (tannerie, textile, papier, huile etc.), les résultats étaient satisfaisants avec un temps d'électrolyse de 60 min, un pH de 6.0 et une tension de 8V qui se sont avérés être les paramètres de fonctionnement optimaux pour le traitement des eaux usées en utilisant du fer galvanisé comme matériau des électrodes. L'élimination maximale du chrome était de 81%, celle de la DCO de 72% et la turbidité a été éliminée à 100%.

Tajelsir Osman et al [39] voulaient traiter les eaux usées de tannerie pour éliminer ou réduire la charge de polluants en utilisant une électrode de nanoparticules d'aluminium. Les résultats étaient comme suit : le traitement à 80 mA, 3 h et pH 7, a réussi à éliminer 98.98, 90.6, 70.40, 99.9 et 883% de la turbidité, de la DCO, des TDS, du chrome et du sulfure respectivement.

Ces résultats confirment l'efficacité du traitement par coagulation ou par électrocoagulation à réduire significativement la pollution engendrée par l'industrie de production des cuirs et qui

Chapitre I : Origine des eaux usées de tannerie et méthodes de traitement

pourrait être utilisée avec succès en tant qu'étape de prétraitement pour les eaux résiduaires de tannerie hautement polluées.

1.4.1.4 Décantation - sédimentation primaire

L'objectif principal à ce stade est l'élimination des solides en suspension ; cependant, divers constituants tels que les cires, les huiles minérales, les matières flottantes non grasses, et les graisses qui n'ont pas été éliminés dans la chambre à déshuilage (habituellement positionnés entre le tamisage et l'égalisation), sont également séparés ici.

Les décanteurs primaires (clarificateurs) sont soit circulaires (plus communément utilisés) ou rectangulaires avec élimination continue de la graisse (écume) en haut et élimination des boues en bas. Dans certains cas, principalement en raison de la pénurie d'espace, les solides sont éliminés par flottation, généralement par le système de flottation à air dissous (DAF).

Song et al [40] étudiaient l'effet du temps de décantation des eaux usées d'une tannerie sur la réduction des polluants dans le surnageant. Les résultats ont démontré des éliminations de 41.5, 83.2 et 76.1% de la DCO totale, du chrome et des solides en suspensions respectivement, après 3 h de décantation. Le volume de boues était de 28% du volume de l'eau usée mélangée. Les composants de grande taille, tels que le sable et l'argile, et les fortes concentrations de solides décantables peuvent être éliminés des eaux usées par simple sédimentation.

1.4.1.5 Déshydratation des boues

La boue prélevée au fond du décanteur se présente sous la forme d'une suspension avec une teneur en solides secs de seulement 2 à 4%. Pour son évacuation, des pompes spéciales sont utilisées. Pour la manipulation et l'élimination des boues, il est nécessaire de réduire considérablement la teneur en eau. Ceci est habituellement obtenu par: l'épaississement des boues (très semblable aux clarificateurs circulaires); déshydratation mécanique dans des filtres-presses, ou centrifugeuses; séchage naturel dans des lits de boues [22].



Figure 8. Récupération des boues (Photo prise de la tannerie DMD s.p.a. Solofra, Italie)

Les produits du traitement primaire sont: (i) les effluents primaires traités (débordement du décanteur primaire) avec seulement des quantités résiduelles de chrome et de sulfure et une teneur en DBO, DCO et SS significativement réduite; et (ii) boues déshydratées (avec environ 40% de solides secs; sa teneur en chrome dépend du type et de l'efficacité du système d'élimination utilisé pour le chrome) [6,22].

1.4.2 Traitement biologique (secondaire)

Le traitement physique, chimique ou la combinaison des deux est assez efficace pour le traitement des effluents de tannerie mais ne répond pas aux exigences de qualité sur les rejets.

Chapitre I : Origine des eaux usées de tannerie et méthodes de traitement

Ils génèrent une quantité importante de boues et consomment de grandes quantités de produits chimiques. En présence du chrome et des sulfures le traitement n'est pas adéquat vu la forte inhibition qui en découle. Toutefois, si ces éléments sont éliminés des rejets le traitement biologique deviendra adéquat surtout dans les conditions anaérobies vu les charges importantes générées par les tanneries.

1.4.2.1 Traitement biologique

L'objectif principal à ce stade est de réduire encore la quantité de substances organiques (exprimées en DBO et DCO) et autres encore présentes dans l'effluent après le traitement primaire et ainsi satisfaire aux normes et les limites de rejet dans les eaux de surface (rivières, lacs). L'efficacité de traitement biologique dépend largement de la biodégradabilité du substrat polluant, c'est-à-dire de sa capacité inhérente à se décomposer par des processus biologiques. Les solides en suspension et colloïdaux restants sont éliminés par floculation et adsorption. Alors que le traitement biologique peut être aérobie, facultatif ou anaérobie (ou une combinaison de ceux-ci), dans la pratique, presque uniquement des systèmes aérobies sont utilisés; exceptionnellement, dans les pays où le climat est chaud et où beaucoup de terres sont disponibles, des lagunes facultatives sont également utilisées[12,22].

Parmi les nombreuses variantes du processus aérobie, la méthode la plus largement utilisée est le traitement par boues activées (mélange complet) avec aération prolongée. Le processus de boues activées est un processus biologique aérobie, qui utilise le métabolisme des micro-organismes pour éliminer les substances causant la demande en oxygène. La réaction biochimique qualitative ayant lieu dans le processus de stabilisation de la matière organique peut être résumée de la manière suivante :

Matière inerte + matière organique + oxygène + nutriments → micro-organismes nouveaux + CO₂ + H₂O + matière inerte supplémentaire

Le traitement aérobie des eaux usées de tannerie, en particulier par des procédés de boues activées, a été rapporté par de nombreux chercheurs[43–48]. La performance du processus de boues activées est affectée par de nombreux facteurs. Divers paramètres d'importance relative à la croissance des microorganismes et à l'utilisation du substrat sur lesquels repose le fonctionnement du réacteur comprennent le temps de résidence moyen des cellules, la concentration des « mixed liquor volatile suspended solids » (MLVSS), le temps de rétention hydraulique, l'alimentation des microorganismes, le rapport entre la matière organique et la biomasse (F/M) et l'oxygène dissous dans le réacteur.

Toutes les études indiquent une élimination de DBO₅ de 90 à 97% pour l'effluent de tannerie concluant que le processus de boues activées comme étant très utile. Farabegoli et al [41] étudiaient le traitement des eaux usées de tannerie contenant du chrome dans un réacteur séquentiel batch (SBR). Dans ce cas (SBR) qui est une version modifiée du processus de boues activées (ASP) a été trouvé beaucoup plus efficace pour la nitrification et la dénitrification. Les résultats expérimentaux confirment que les SBR sont capables de produire une biomasse plus résistante, qui s'acclimate rapidement aux conditions inhibitrices. Les résultats ont démontré aussi que l'activité des bactéries dénitrifiantes hétérotrophes n'était pas inhibée à une concentration de chrome de 180 mg/L, tandis que l'inhibition des bactéries nitrifiantes autotrophes a commencé à une concentration de chrome de 120 mg / L. De plus, il a été observé

Chapitre I : Origine des eaux usées de tannerie et méthodes de traitement

que les taux de nitrification et de dénitrification, à la même concentration en chrome, étaient plus élevés dans le réacteur SBR que dans le réacteur ASP discontinu ; et ils ont constaté qu'une grande quantité de chrome a été trouvée dans les boues du réacteur, tandis que l'effluent était dépourvu du métal inhibiteur.

Concernant l'effet de la concentration en sel sur le processus de traitement biologique qui est un autre problème crucial des eaux usées de tannerie, Lefebvre et al [47] ont rapporté que les effluents salins élevés peuvent être traités biologiquement dans un réacteur UASB (upflow anaerobic sludge blanked) combiné avec un post de prétraitement aérobie. Des rendements d'élimination optimaux de 95, 93, 96 et 92% sur la DCO, PO_4^3 , TKN et TS, respectivement, peuvent être obtenus après 5 jours de temps de rétention hydraulique, avec un taux de charge organique de 0,6 kg de DCO / m^3 /Jours et une teneur en sel de 34 g/L de NaCl.

Mazumder et al [48] utilisaient un bioréacteur hybride pour traiter les eaux usées de tannerie. Dans ce réacteur, l'échantillon a été traité avec une biomasse en suspension et une biomasse sur support sur des billes de 5 mm de 20 g/L en mode discontinu. L'élimination maximale de la DCO était de 70,9% avec un taux de chargement de 5,250 kg/jour/ m^3 . Le taux d'élimination global variait de 0,0824 à 0,1004 kg/ h pour ce système hybride.

Les eaux usées, produites après l'oxydation des composés sulfurés provenant de la première partie du traitement des peaux brutes, contenaient des concentrations moyennes en DCO et en ammonium de 550 et 90 mg/L, respectivement. Goltara et al. [49] utilisaient un réacteur « Membrane Sequencing Batch Reactor (MSBR) », pour traiter les EUT. Le MSBR a fonctionné pendant une période de 150 jours. Sans élimination des boues pendant toute la période d'exploitation, la concentration de biomasse à l'intérieur du réacteur variait considérablement, avec des valeurs maximales proches de 10 g/L. Des rendements d'élimination proches de 100% en ammonium et 90% en DCO ont été atteints et l'efficacité d'élimination de l'azote total a varié de 60 à 90%.

1.4.2.2 Les décanteurs secondaires

Leur conception est très similaire à celle des décanteurs primaires, mais les conditions opératoires sont différentes. En outre, la boue évacuée au fond du bassin est normalement plus encombrante et plus difficile à déshydrater.

Afin de respecter les limites légales pour l'azote (ammoniacal et TKN), très souvent, des étapes de nitrification et de dénitrification doivent être introduites dans le système biologique. La nitrification nécessite une aération complète ainsi qu'un faible rapport F/M (<0,1) pour faciliter la conversion de la matière organique contenant de l'azote en nitrate et en nitrite. Pendant l'étape de dénitrification, qui pour des raisons opérationnelles peut avoir lieu soit au tout début, soit à la fin du traitement biologique, permet la conversion des nitrates dans des conditions anoxiques en azote gazeux neutre (N_2) et l'eau[22].

1.4.2.3 Traitement biologique anaérobie

Bien que le procédé aérobie soit rentable / fiable par nature et produise des produits finaux stables, il présente souvent des problèmes, en particulier dans le traitement des eaux usées contenant un charge organique élevée. Dans cette circonstance, le traitement anaérobie était anciennement suivi avant le traitement aérobie des eaux usées de tannerie. Récemment, les technologues se sont intéressés de plus en plus au traitement anaérobie des eaux usées de tannerie par rapport aux procédés de traitement aérobie en raison de la faible production de

Chapitre I : Origine des eaux usées de tannerie et méthodes de traitement

boues et de la récupération d'énergie. Le traitement anaérobie des eaux usées des tanneries est traditionnellement effectué par des filtres anaérobies (AF) en mode ascendant et descendant. Rajesh et al [50] ont étudié le traitement des eaux usées de tannerie en utilisant un réacteur hybrid upflow anaerobic sludge blanket reactor (hybride UASB). Qui a l'avantage d'offrir un film fixe et un traitement par un lit de boue à flux ascensionnel. Le réacteur a fonctionné pendant 370 jours à deux temps de rétention hydrauliques (HRT) différents, à savoir 60 et 70 h. La concentration moyenne de DCO et de tanin dans les eaux usées de tannerie utilisées était de 14 000 mg /L et de 1987 mg/L, respectivement. Le réacteur a atteint sa charge maximale à un taux de charge organique de 2,74 kg DCO/m³/j et de 3,14 kg de DCO/m³/j à un HRT de 70 et 60 h, respectivement. Ils ont également constaté que l'augmentation du taux de charge organique au-delà de 2.74 kg de DCO/m³/ j et de 3,14 kg de DCO / m³ / j provoquait une diminution progressive de l'efficacité d'élimination de la DCO. La dégradation de la substance inhibitrice telle que le tanin au cours de la digestion anaérobie a également été trouvée et se situait entre 65 et 91% à un HRT de 70 h. El-Sheikh et al [51] étudiaient l'application du traitement anaérobie en utilisant des réacteurs UASB à deux étages en série, chacun d'un volume de 94 litres. Cinq temps de rétention hydrauliques (HRT) ont été utilisés le long des expériences, qui ont duré un an, en commençant par un HRT de 24 h puis 18, 12, 8 et enfin 5 h pour chaque réacteur UASB. Un HRT de 12 h étaient l'optimum et 8 h seraient un minimum acceptable. Cependant, le risque d'une efficacité moindre en hiver à basse température peut avoir une incidence sur la qualité des effluents traités. Un HRT de 12 h a également permis d'atteindre des niveaux acceptables des solides totaux en suspension (TSS) dans l'effluent selon les normes en vigueur. Bien que l'efficacité de l'élimination dans la seconde phase de l'UASB soit faible, elle a aidé à atteindre la limite de rejet. Dans le traitement anaérobie en deux étapes des eaux usées des tanneries, 30% des sulfates ont été réduits indépendamment de la concentration de sulfate dans la première étape. Avec une forte concentration de sulfate dans l'influent, le pourcentage de désulfuration aurait diminué dans la deuxième étape. Le prétraitement des eaux usées pour réduire les niveaux de chrome et de sulfure donne de meilleurs résultats dans l'efficacité d'élimination de la DCO. Dans le filtre anaérobie à contact ascendant, l'efficacité d'élimination de la DCO se situait entre 79 et 95% après le prétraitement, contre 60 à 86% pour les eaux usées non traitées. La combinaison des réacteurs anaérobie et aérobie est plus efficace dans le traitement des effluents des tanneries. Les avantages du système combiné sont les suivants :

- Le processus anaérobie pourrait éliminer les matières organiques et les solides en suspension de l'effluent de la tannerie, réduire la charge organique de la dégradation aérobie ainsi que la production de boues aérobies, et enfin réduire le volume des réacteurs ;
- L'effluent de tannerie prétraité par la technologie anaérobie est plus stable, ce qui indique que le processus anaérobie pourrait réduire la fluctuation de la charge de l'effluent, et donc diminuer les besoins en oxygène de la dégradation aérobie ;
- Le processus anaérobie pourrait modifier la propriété biochimique de l'effluent de la tannerie, rendant le processus aérobie suivant plus efficace. L'étude a montré que les effluents des tanneries du réacteur combiné anaérobie-aérobie sont plus stables et prêts à être dégradés, ce qui indique que cette technologie présente un énorme potentiel d'application[8].

I.4.3 Traitement avancé (tertiaire)

Dans certains cas, malgré un traitement physico-chimique et biologique approfondi dans une STEP bien conçu, la qualité de l'effluent final ne respecte pas les limites de rejet. Le coupable habituel serait la DCO récalcitrante, c'est-à-dire les composés que les micro-organismes présents dans le floc sont incapables de décomposer. Dans de tels cas, il est nécessaire de recourir à des traitements supplémentaires, généralement plus sophistiqués et plutôt coûteux tels que la minéralisation des composés par des procédés d'oxydation avancés (POA). Qui sont capables d'exploiter la forte réactivité des radicaux hydroxyles dans l'entraînement de l'oxydation ils sont apparus comme une technologie prometteuse pour le traitement des effluents de tannerie contenant des composés organiques réfractaires. Plusieurs technologies comme les procédés Fenton, photo-Fenton, l'oxydation humide, l'ozonation, la photocatalyse, etc. sont incluses dans les POA et leur principale différence est la source des radicaux. Parmi les POA, la technique la plus largement utilisée est le procédé solaire de Fenton qui est une des technologies les plus prometteuses pour le traitement des effluents de tannerie. Cependant, l'optimisation du coût total du traitement est un défi, car les POA sont beaucoup plus coûteux que les processus biologiques seuls. Par conséquent, une conception appropriée devrait non seulement tenir compte de la capacité de ce couplage à réduire la concentration de polluants organiques, mais également essayer d'obtenir les résultats souhaités dans un processus rentable[52]. Les différentes techniques d'oxydation (UV, TiO_2 / UV, O_3 , H_2O_2 / UV et O_3 / UV) pour dégrader les eaux usées des tanneries ont été rapportés par Schrank et al [53]. L'efficacité d'élimination par TiO_2 / Traitement UV à pH 7, de la DCO, du COT, de l'ammoniac et du sulfate a été de 3, 8.5, 10 et 6% respectivement. Pour le traitement H_2O_2 / UV, l'élimination de la DCO était de 60%. L'efficacité des procédés Fenton et Photo-Fenton pour le traitement des eaux usées de tannerie a été évaluée par Dantas et al [54], 90% de l'élimination de la DCO ont été réalisés en 4 h. La réduction de la quantité d'azote ammoniacal pour les deux procédés n'a pas montré de différence significative, du fait de l'oxydation des composés organiques azotés, formant éventuellement des ions N_2 et des nitrates.

Di Iaconi et al [55] étudiaient à l'échelle d'un pilote de biomasse granulaire aérobie (SBBGR - Biofilter Bifilter Batch Reactor) couplé avec un post d'ozonation pour améliorer l'efficacité du traitement des eaux usées de tanneries. Les résultats montraient que le procédé intégré a permis d'obtenir des rendements d'élimination élevés pour la DCO, les TSS, le NTK, les surfactants et la couleur avec des concentrations résiduelles inférieures aux limites de rejet autorisés. En outre, le procédé se caractérisait par une production de boues très faible (0,1 kg de boues sèches/ m^3 d'eaux usées traitées) avec des répercussions intéressantes sur les coûts de traitement (environ 1 € par m^3 d'eau usée).

I.4.4 Traitement des boues

I.4.4.1 Déshydratation mécanique des boues

Le but principal du séchage des boues est non seulement de réduire le volume et le poids du matériau à transporter, mais aussi d'atteindre la teneur en matière sèche requise pour l'élimination dans les décharges. L'équipement utilisé à cette fin - filtres à plaque encastrée, presses à courroie et centrifugeuses à décanteur - a déjà été décrit plus haut (section I.4.1.5).

1.4.4. 2 Utilisation et élimination

les boues de tannerie ont une grande teneur en matière inorganique, une grande teneur en métaux lourds, en particulier en chrome[3,56] et une grande teneur en composés soufrés.

Un certain nombre de solutions d'utilisation et / ou d'élimination sûre des boues de tannerie ont été proposées, pratiquées, testées et appliquées à l'échelle pilote et industrielle: mise en décharge, épandage, compostage, digestion anaérobie[61–63], traitement thermique[60]. Des études détaillées ont été menées par Sri Bala et al [61] pour évaluer l'effet de la charge organique sur la co-digestion des déchets solides de tanneries, à savoir les boues primaires (BP) et les boues secondaires (BS) au cours du traitement des eaux usées des tanneries en mode semi-continu et la performance du processus de co-digestion a été évaluée pour diverses charges organiques appliquées. À la charge des solides volatiles (VS) de 68 g, la production de biogaz / g de VS_{ajouté} était de 470 mL. A cette charge de VS, la réduction maximale en pourcentage des AGV a été observée, et par conséquent, la charge VS de 68 g s'est révélée être optimale à partir des diverses charges VS considérées dans leur étude.

Berardino et Martinho,[62] ont évalué la co-digestion des boues provenant des stations d'épuration industrielles des tanneries mélangées à des boues de tanneries sans chrome dites vertes. À 20 jours de temps de rétention hydraulique (HRT) et à température mésophile de 35 °C, l'étude a confirmé que la boue contenait des composés modérément inhibiteurs, nécessitant une adaptation bactérienne et des mélanges appropriés du substrat pendant la période de démarrage. L'ajout des déchets de tannerie «verts» avait exercé un effet favorable sur la biodégradation et la production de gaz, surmontant tout phénomène d'inhibition.

Les travaux rapportés par Berardino et Martinho [62], avait montré que, à l'échelle pilote, les déchets de peaux brutes sont des substrats complexes, difficiles à gérer et dur, également en raison de leur résistance à la macération et au pompage. De plus, tel que rapporté par Thangamani et al [63], l'efficacité de la co-digestion anaérobie des déchets des peaux chaulées et des boues primaires dépend de la biodégradabilité des types de graisses et de protéines présents dans le substrat.

Selon Zupančič et Jemec [64], le potentiel de production spécifique de méthane à 55 ° C est estimé à 0.617 m³/ kg VSS pour les boues résiduelles de tannerie, 0.377 m³/ kg pour les déchets de tannerie et 0.649 m³/ kg pour l'élimination des déchets de tannerie.

Dans la figure 9 le schéma de processus de traitement des eaux usées de tannerie est montré.

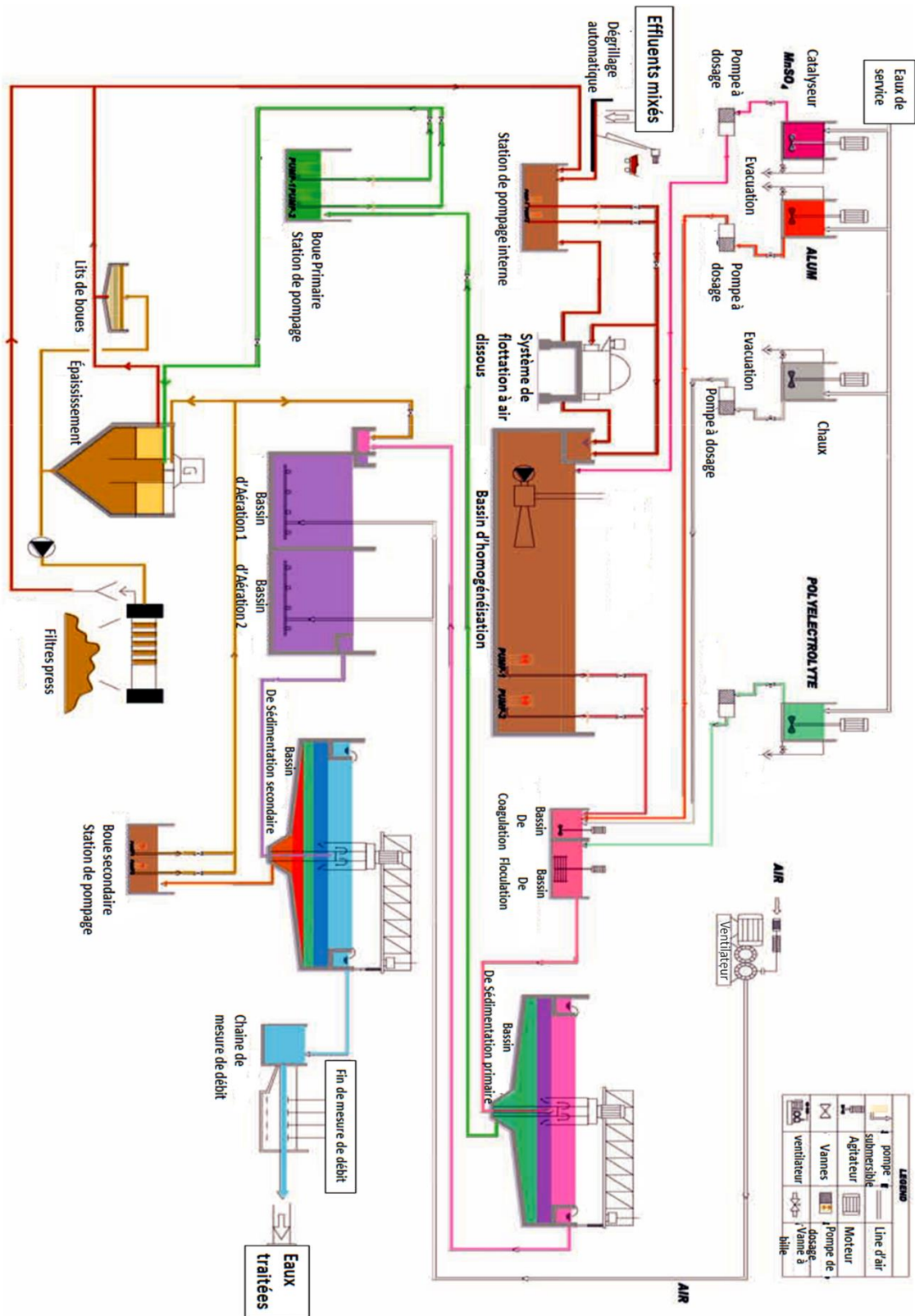


Figure 9. Schéma de processus de traitement des eaux usées de Tannerie [22]

I.5 Conclusion

La fabrication du cuir est une activité économique importante dans le monde entier, mais qui génère de grandes quantités de déchets liquides et solides. Avec des concentrations élevées de produits chimiques toxiques. Sans traitement, ces rejets auraient un impact très dangereux sur l'environnement.

Le traitement des effluents de tannerie est un défi technologique, qui met en œuvre de nombreuses méthodes proposées et adoptées pour le traitement des eaux usées de tanneries, allant des méthodes simples aux méthodes complexes avancées, pour éliminer les grandes charges des polluants organiques et inorganiques.

Dans ce chapitre l'industrie de tannerie a été décrite avec beaucoup de détail, en considérant toutes les opérations de traitement des peaux brutes jusqu'à l'arrivée au produit final, le cuir, afin de mieux comprendre l'origine de la composition des rejets générés après chaque opération. Ensuite la chaîne de traitement des effluents de tanneries étaient présentés, afin de définir l'objectif et les performances de chaque procédé.

Les méthodes de traitement physico-chimiques, biologiques et en combinaison des rejets de tannerie ont été revues en considérant les rendements par rapport aux paramètres de pollution d'intérêt tels que la DCO, les SS, le chrome, les sulfates, l'azote etc. les paramètres de fonctionnement, les boues générées, la consommation énergétique, etc. Avec par endroits des comparaisons entre les familles de procédés. Cette multitude de procédés et de travaux de recherche est à la hauteur du problème de pollution que génère l'industrie de fabrication du cuir de par le monde. En effet, les installations de dépollution coutent relativement chères pour des économies de pays en voie de développement surtout avec les exigences concernant les retours sur investissements du capital et l'insouciance pour la préservation de l'environnement.

Références

- [1] Prakash NB, Oman S. Bio-decomposition and Bio-kinetic Characterization of Tannery Effluent Treatment. *Am. Int. J. Contemp. Res.* 2014;4:85–93.
- [2] Lofrano G, Meriç S, Zengin GE, et al. Chemical and biological treatment technologies for leather tannery chemicals and wastewaters: A review. *Sci. Total Environ.* [Internet]. 2013;461–462:265–281. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.05.004>.
- [3] Macchi G, Pagano M, Pettine M, et al. A bench study on chromium recovery from tannery sludge. *Water Res.* 1991;25:1019–1026.
- [4] Europ C. *Tannage des cuirs et peaux.* 2003.
- [5] Gaurav Saxena, Ram Chandra and RNBC. Environmental Pollution, Toxicity Profile and Treatment Approaches for Tannery Wastewater and Its Chemical Pollutants. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* 2015;77.
- [6] CLIVE ALAN JACKSON-MOSS. AN INVESTIGATION INTO THE USE OF ANAEROBIC DIGESTION FOR THE TREATMENT OF TANNERY WASTEWATERS. *J. Enterp. Resour. Plan. Stud.* Rhodes University; 1990.
- [7] Liu JDE and L. Treatment of Wastes from a Sole Leather Tannery. *J. (Water Pollut. Control Fed.* 1971;43:2291–2303.
- [8] Yusif BB, Bichi KA, Oyekunle OA, et al. A Review of Tannery Effluent Treatment. *Int. J. Appl. Sci. Math. Theory* [Internet]. 2016;2:29–43. Available from: ISSN 2489-009X.
- [9] Ramanujam RA, Ganesh R, Kandasamy J. Wastewater Treatment Technology for Tanning Industry. *Encycl. life Support Syst.* [Internet]. 2010;1–22. Available from: <http://www.eolss.net/Eolss-sampleAllChapter.aspx%5CnBibliography>.
- [10] Di Iaconi, C., Lopez, A., Ramadorai, R., Di Pinto, A.C., Passino R. Combined chemical and biological degradation of tannery wastewater by a periodic submerged Wlter (SBBR). *Water Res.* 2002;36:2205–2214.
- [11] Mannucci A, Munz G, Mori G, et al. Anaerobic treatment of vegetable tannery wastewaters: A review. *Desalination* [Internet]. 2010;264:1–8. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2010.07.021>.
- [12] Kaul SN. *Wastewater Management: With Special Reference to Tanneries* [Internet]. Kaul P, editor. New Delhi India: Discovery publishing house; 2005. Available from: https://books.google.it/books?id=KSQfEZEI7H8C&pg=PA262&lpg=PA262&dq=Inhibition+of+chromium+to+the+anaerobic+digestion&source=bl&ots=bi2til6dqN&sig=yPmtr__Rfla5wfCGzJ3mGp2drOM&hl=fr&sa=X&ved=0ahUKEwiVipzzxMbRAhUHUBQKHW21AIYQ6AEIzAI#v=onepage&q=Inhibition.
- [13] PC S. Perspectives on Biological Treatment of Tannery Effluent. *Adv. Recycl. Waste Manag.* [Internet]. 2016;01:1–10. Available from: <https://www.omicsonline.org/open-access/perspectives-on-biological-treatment-of-tannery-effluent-arwm-1000104.php?aid=69950>.
- [14] Patterson J. *Waste-water treatment technology.* 1975;3. Available from: https://books.google.dz/books?id=Zw9xCwAAQBAJ&pg=PA116&lpg=PA116&dq=WASTEWATER+TREATMENT+TECHNOLOGY+FOR+TANNING+INDUSTRY+R.+A.+Ramanujam&source=bl&ots=8wESB9ppdF&sig=LRglZHUTaJn9GSuMYmJPj9utEJk&hl=fr&sa=X&ved=0ahUKEwi91sDF2_baAhUGuhQKHyrB9MQ6AEIMDA C#v=on.
- [15] Vasudevan N, S JAP, Greeshma O. Performance evaluation of a common effluent treatment plant for tannery industries. *J. Ecobiotechnology.* 2012;4:25–28.
- [16] Ali F, Habiba U, Naher B, et al. Investigation on Physicochemical Parameters of Tannery Effluent. *Univers. J. Environ. Res. Technol.* 2015;5:122–130.

- [17] Kavitha AG and V, CONTENTS. Environmental Waste Management. Role Cyanobacteria Biodegrad. Agrochem. Waste [Internet]. 2015. p. 441–473. Available from: <https://books.google.com/books?id=heGYCgAAQBAJ>.
- [18] Zouboulis AI, Samaras P, Ntolia A, et al. Study of Tannery Wastewater Treatment in the Leather Industry of the Area of Kastoria. :6–10.
- [19] Farabegoli G, Carucci A, Majone M, et al. Biological treatment of tannery wastewater in the presence of chromium. J. Environ. Manage. 2004. p. 345–349.
- [20] Elsheikh MAS. Tannery wastewater pre-treatment. Water Sci. Technol. 2009;60:433–440.
- [21] Giaccherini F. Modelling Tannery Wastewater Treatment To Evaluate Alternative Bioprocesses Configurations. University of Florence; 2017.
- [22] J B, I K. Introduction To Treatment of Tannery Effluents [Internet]. Vienna; 2011. Available from: http://www.unido.org/fileadmin/user_media/Publications/Pub_free/Introduction_to_treatment_of_tannery_effluents.pdf
- [23] Dhungana TP, Yadav PN. Determination of Chromium in Tannery Effluent and Study of Adsorption of Cr (VI) on Saw dust and Charcoal from Sugarcane Bagasses. J. Nepal Chem. Soc. 2009;23:93–101.
- [24] Srinath T, Verma T, Ramteke PW, et al. Chromium (VI) biosorption and bioaccumulation by chromate resistant bacteria. Chemosphere. 2002;48:427–435.
- [25] Abass Esmaeili AM nia and RV. Chromium (III) Removal and Recovery from Tannery Wastewater by Precipitation Process. Am. J. Appl. Sci. [Internet]. 2005;2:1471–1473. Available from: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/7827049> <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.04.059> <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926860X11000482> <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926860X11000482> <http://stacks.iop.org/0>.
- [26] Gangagni Rao A, Krishna Prasad K, Venkata Naidu G, et al. Removal of sulfide in integrated anaerobic/aerobic wastewater treatment system. Clean Technol. Environ. Policy. 2003;6:66–72.
- [27] Kothiyal, M.* , Kaur, M. and Dhiman A. A Comparative Study on Removal Efficiency of Sulphide and Cod from the Tannery Effluent by Using Oxygen Injection and Aeration. 2016;10:525–530.
- [28] Teh CY, Budiman PM, Shak KPY, et al. Recent Advancement of Coagulation-Flocculation and Its Application in Wastewater Treatment. Ind. Eng. Chem. Res. 2016;55:4363–4389.
- [29] Ates E, Orhon D TO. Characterization of tannery wastewaters for pretreatment-selected case studies. Water Sci Technol [Internet]. 1997;36:217–223. Available from: <http://wst.iwaponline.com/content/36/2-3/217>.
- [30] Chowdhury M, Mostafa MG, Biswas TK, et al. Treatment of leather industrial effluents by filtration and coagulation processes. Water Resour. Ind. 2013;3:11–22.
- [31] Imran Q, Hanif MA, Riaz MS, et al. Coagulation / Flocculation of Tannery Wastewater Using Immobilized Chemical Coagulants. J. Appl. Res. Technol. 2012;10:79–86.
- [32] Lofrano G, Belgiorno V, Gallo M, et al. Toxicity Reduction in Leather Tanning Wastewater By Improved Coagulation Flocculation Process. Glob. NEST J. 2006;8:151–158.
- [33] Aboulhassan M a., Souabi S, Yaacoubi a. Pollution reduction and biodegradability index improvement of tannery effluents. Int. J. Environ. Sci. Technol. [Internet]. 2008;5:11–16. Available from: <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0->

- 38849142516&partnerID=tZOtx3y1.
- [34] Abdulla HM, Kamal EM, Mohamed AH, et al. Chromium Removal From Tannery Wastewater Using Chemical and Biological Techniques Aiming Zero Discharge of Pollution. *Proceeding Fifth Sci. Environ. Conf.* 2010;171–183.
- [35] Shegani G. Cleaner Tannery Wastewater Using Chemical Coagulants. *Int. J. Sci. Res.* 2015;4:2100–2107.
- [36] Garrote JI, Bao M, Castro P, et al. Treatment of tannery effluents by a two step coagulation/flocculation process. *Water Res.* 1995;29:2605–2608.
- [37] Song Z, Williams CJ, Edyvean RGJ. Coagulation and Anaerobic Digestion of Tannery Wastewater. *Process Saf. Environ. Prot.* [Internet]. 2001;79:23–28. Available from: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S095758200170924X>.
- [38] Sahul hameed M, Keerthivasan R ST. An Experimental Investigation on Treatment of Tannery Wastewater by Electro coagulation Method. *Int. Conf. Emerg. Eng. Trends Sci. (ICEETS – 2016) water* [Internet]. 2016. p. 23–41. Available from: <https://www.omicsonline.org/open-access/treatment-of-tannery-wastewater-with-nanoelectrocoagulation-process-2161-0525-1000508-94482.html>.
- [39] Tajelsir Osman A, Rahmtalla Elamin M, Hassan Almalki M. Treatment of Tannery Wastewater with Nano-Electrocoagulation Process. *J. Environ. Anal. Toxicol.* [Internet]. 2017;07. Available from: <https://www.omicsonline.org/open-access/treatment-of-tannery-wastewater-with-nanoelectrocoagulation-process-2161-0525-1000508-94482.html>.
- [40] Song Z, Williams CJ, Edyvean RGJ. Sedimentation of tannery wastewater. *Water Res.* 2000;34:2171–2176.
- [41] Farabegoli G, Carucci A, Majone M, et al. Biological treatment of tannery wastewater in the presence of chromium. *J. Environ. Manage.* 2004;71:345–349.
- [42] Mosca Angelucci D, Stazi V, Daugulis AJ, et al. Treatment of synthetic tannery wastewater in a continuous two-phase partitioning bioreactor: Biodegradation of the organic fraction and chromium separation. *J. Clean. Prod.* [Internet]. 2017;152:321–329. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.03.135>.
- [43] Abdallah MN. Biological Treatment of Leather Tanneries Wastewater Effluent- Bench Scale Modeling. 2016;6:2271–2286.
- [44] Midha V, Dey A. Biological Treatment of Tannery Wastewater for Sulfide Removal. *Int. J. Chem. Sci.* 2008;6:472–486.
- [45] Hayelom Dargo AA. Tannery Waste Water Treatment : A Review. 2016;
- [46] Haydar S, Aziz J a, Ahmad MS. Biological Treatment of Tannery Wastewater Using Activated Sludge Process. *Pakistan J. Eng. Appl. Sci.* 2007;
- [47] Lefebvre O, Vasudevan N, Torrijos M, et al. Anaerobic digestion of tannery soak liquor with an aerobic post-treatment. *Water Res.* 2006;40:1492–1500.
- [48] Mazumder D, Mukherjee S, Ray PK. Treatment of distillery anaerobic effluent in a hybrid biological reactor. *Int. J. Environ. Pollut.* 2008;32:43.
- [49] Goltara A, Martinez J, Mendez R. Carbon and nitrogen removal from tannery wastewater with a membrane bioreactor. *Cycle.* 1999;207–214.
- [50] Rajesh Banu J, Kaliappan S. Treatment of tannery wastewater using hybrid upflow anaerobic sludge blanket reactor. *J. Environ. Eng. Sci.* [Internet]. 2007;6:415–421. Available from: <http://www.icevirtuallibrary.com/doi/10.1139/s06-063>.
- [51] El-Sheikh MA, Saleh HI, Flora JR, et al. Biological tannery wastewater treatment using two stage UASB reactors. *Desalination* [Internet]. 2011;276:253–259. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2011.03.060>.
- [52] Badawy MI, Ali MEM. Fenton's peroxidation and coagulation processes for the treatment of combined industrial and domestic wastewater. *J. Hazard. Mater.*

- 2006;136:961–966.
- [53] Schrank SG, José HJ, Moreira RFPM, et al. Comparison of different advanced oxidation process to reduce toxicity and mineralisation of tannery wastewater. *Water Sci. Technol.* 2004;50:329–334.
- [54] Lins T, Dantas P, José HJ, et al. Fenton and Photo-Fenton oxidation of tannery wastewater. *Acta Sci. Technol.* 2003;25:91–95.
- [55] Di Iaconi C, Ramadori R, Lopez A. The effect of ozone on tannery wastewater biological treatment at demonstrative scale. *Bioresour. Technol.* [Internet]. 2009;100:6121–6124. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2009.06.022>.
- [56] Haroun M, Idris A, Syed Omar SR. A study of heavy metals and their fate in the composting of tannery sludge. *Waste Manag.* 2007;27:1541–1550.
- [57] Akyol Ç, Demirel B, Onay TT. Recovery of methane from tannery sludge: the effect of inoculum to substrate ratio and solids content. *J. Mater. Cycles Waste Manag.* 2015;17:808–815.
- [58] Ruiz-Aguilar GML, Lovanh N, Camarena-Aguilar EA, et al. The effect of electron acceptors on biogas production from tannery sludge of a Mexican wastewater plant. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 2015;12:3479–3488.
- [59] Polizzi C, Alatríste-Mondragón F, Munz G. Modeling the Disintegration Process in Anaerobic Digestion of Tannery Sludge and Fleshing. *Front. Environ. Sci.* [Internet]. 2017;5:1–10. Available from: <http://journal.frontiersin.org/article/10.3389/fenvs.2017.00037/full>.
- [60] Alibardi L. Innovative treatments of tannery sludge. *UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PADOVA*; 2008.
- [61] Kanchinadham SBK, Kalyanaraman C, Kumarasamy T. Optimization of organic load for co-digestion of tannery solid waste in semi-continuous mode of operation. *Clean Technol. Environ. Policy* [Internet]. 2015;17:693–706. Available from: <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84940437711&partnerID=40&md5=779747946ed1ba74eba413b5b752bf11>.
- [62] Berardino S Di, Martinho A. Co-digestion of tanning residues and sludge. *12th IWA Sludge Conf.* [Internet]. 2009. Available from: <http://repositorio.lneg.pt/handle/10400.9/596>.
- [63] Thangamani A, Rajakumar S, Ramanujam RA. Anaerobic co-digestion of hazardous tannery solid waste and primary sludge: Biodegradation kinetics and metabolite analysis. *Clean Technol. Environ. Policy.* 2010;12:517–524.
- [64] Zupančič GD, Jemec A. Anaerobic digestion of tannery waste: Semi-continuous and anaerobic sequencing batch reactor processes. *Bioresour. Technol.* 2010;101:26–33.

Chapitre II : La Digestion Anaérobie

Chapitre II : La Digestion Anaérobie

II.1 Introduction

L'activité humaine génère une variété croissante de déchets diversifiés : déchets industriels, déchets ménagers, eaux usées urbaines ...etc. Aujourd'hui, le recyclage et le traitement des déchets, dans le but de protéger l'environnement est devenu un des thèmes prioritaires à la fois pour l'écologie, la politique et l'industrie.

Des progrès importants ont été réalisés depuis le siècle dernier pour la gestion, la récupération et l'élimination de ces déchets. De plus, ces déchets, fortement chargés en matière organique, ont un potentiel énergétique avéré qu'il semble essentiel d'exploiter.

Une solution technique peut permettre de répondre à cette problématique énergétique et environnementale. Il s'agit de la « digestion anaérobie » ou « méthanisation ».

La méthanisation avec valorisation du biogaz a toute sa place parmi l'ensemble des diverses solutions de production d'énergies renouvelables en permettant d'atteindre deux objectifs complémentaires : produire de l'énergie tout en réduisant la charge polluante des déchets et des effluents organiques ainsi que l'utilisation du digestat stabilisé comme fertilisant dans l'engraisement des sols[1].

Cependant, la digestion anaérobie des déchets reste un processus complexe, difficile à maîtriser industriellement et peu prévisible[2]. Les performances de dégradation dépendent des conditions opératoires du digesteur, mais aussi des caractéristiques de ces déchets. La composition de la matière organique de ces derniers, et la nature de ses composés est un facteur important influant la biodégradabilité ainsi que sa cinétique. Par conséquent rendre la matière organique accessible et biodégradable améliorerait la DA.

Ce chapitre était conçu dans le but de revoir la bibliographie concernant la description du procédé de la digestion anaérobie (DA), ces diverses étapes, les conditions nécessaires pour son bon fonctionnement, ces avantages et inconvénients. Ensuite, les prétraitements utilisés en combinaison avec la DA pour l'amélioration de son rendement sont décrits avec les résultats obtenus. Et en fin des modèles cinétiques utilisés dans l'étude pour décrire la production de biogaz sont également revus.

Chapitre II : La Digestion Anaérobie

II.2 Historique

La digestion anaérobie pour le traitement des eaux usées et des boues a plus de 100 ans. Alors que certains considèrent le traitement anaérobie comme un processus archaïque, c'est sans doute le système de traitement des eaux usées le plus prometteur pour répondre aux critères souhaités pour la technologie future dans le cadre du développement durable sur le plan environnemental[2].

Au 17^{ème} siècle Van Helmont a enregistré le dégagement d'un gaz inflammable de la matière organique en décomposition, pour cette raison, ce gaz fut communément appelé "gaz des marais". Volta est généralement reconnu comme le scientifique qui a mis la digestion du méthane sur une base scientifique. Il a conclu dès 1776 que la quantité de gaz produite est fonction de la quantité de végétation en décomposition dans les sédiments d'où émerge le gaz. En 1804-1810 Dalton, Henry et Davy ont établi la composition chimique du méthane, confirmé que le gaz de charbon était très semblable au gaz de marais de Volta et a montré que le méthane était produit à partir du fumier de bovins en décomposition. En 1884, Gayon, un étudiant de Pasteur, fermente le fumier à 35 °C, obtenant 100 litres de méthane par m³ de fumier. Il a été conclu que la fermentation pourrait être une source de gaz pour le chauffage et l'éclairage. Ce n'est que vers la fin du 19^{ème} siècle que la méthanogène fût reliée à l'activité microbienne. En 1868, Bechamp nomma « l'organisme » responsable de la production de méthane à partir de l'éthanol. Cet organisme était apparemment une population mixte, puisque Bechamp a pu montrer que, selon le substrat, différents produits de fermentation étaient formés. En 1876, Herter a rapporté que l'acétate dans les boues d'épuration était converti stœchiométriquement en quantités égales de méthane et de dioxyde de carbone.

Dès 1896, en Angleterre, à Exeter, le gaz des égouts était utilisé pour l'éclairage public des rues. Du côté des applications, à la fin des années 1920, Buswell a entamé l'étude de la digestion anaérobie en expliquant le devenir de l'azote lors du processus de DA ainsi que sa stœchiométrie, la production d'énergie à partir des déchets agricoles et l'utilisation des déchets industriels. En 1947 Schnellen a isolé deux bactéries méthaniques: *Methanosarcina barker* et *Methanobacterium formicicum* qui sont encore étudiées[4].

Aujourd'hui, de nombreuses industries utilisent le traitement biologique anaérobie comme une méthode économique d'élimination des déchets et/ou une méthode de récupération financièrement intéressante pour un sous-produit utile et précieux. Alors qu'auparavant la digestion anaérobie était principalement utilisée pour le traitement et l'élimination des boues, elle est de plus en plus utilisée comme méthode de prétraitement pour une variété d'eaux usées industrielles[5].

II.3 Principe général de la digestion anaérobie

La digestion anaérobie ou méthanisation est un procédé biologique qui exploite la capacité de certains microorganismes à dégrader la matière organique en l'absence d'oxygène pour produire un biogaz composé de dioxyde de carbone et de méthane, ce dernier est utilisable comme source d'énergie[6]. Il est souligné que la digestion anaérobie est mise en œuvre pour

Chapitre II : La Digestion Anaérobie

le traitement de divers rejets organiques, tels que les eaux usées, les boues de station d'épuration, les déjections animales, les déchets d'industries agro-alimentaires, et les ordures ménagères, etc.[7]. En effet, la matière sèche était réduite d'environ 50 % après un traitement par DA [8]. De plus le méthane produit peut être utilisé comme source d'énergie pour alimenter des chaudières en vue de la production de chaleur ou d'électricité. Le processus de DA génère peu de biomasse en comparaison avec le processus aérobie, ce qui fait qu'il consomme moins d'énergie lors du processus métabolique ce qui résulte en les possibilités de récupérer l'énergie restante sous forme de biogaz (méthane ou d'hydrogène) [8]. En effet, seules environ 10 à 15 % de l'énergie emmagasinée dans le substrat organique est utilisée pour la croissance des microorganismes anaérobies [7,8].

La digestion anaérobie est une réaction en chaîne sous des conditions anaérobies strictes. Elle est subdivisée en quatre étapes : l'hydrolyse, l'acidogènes, l'acétogénèse et la méthanogènes [11]. Le schéma de principe de la digestion anaérobie est représenté dans la figure 1.

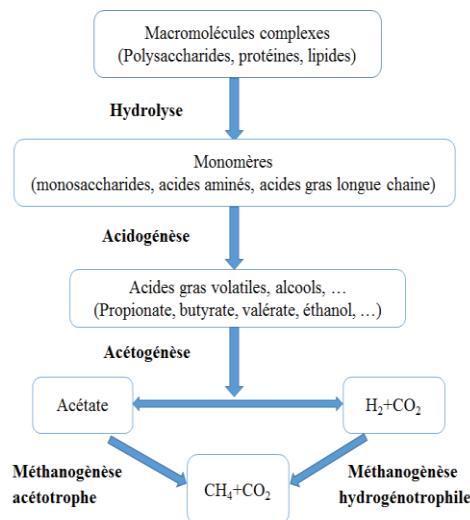


Figure 1. Schéma de la chaîne trophique de la méthanisation et ses différentes étapes [6,12].

II.3.1 Les différentes étapes de la digestion anaérobie

Les premières études sur la digestion anaérobie ont conduit à distinguer trois étapes dans la dégradation des molécules organiques de haut poids moléculaire en méthane. Ces étapes sont l'hydrolyse des polymères insolubles, la fermentation des produits de dégradation et à la fin la production de méthane en utilisant des produits finaux fermentables comme substrats. Cette dernière observation selon laquelle les bactéries méthanogènes ne peuvent utiliser qu'une gamme limitée de substrats a conduit à la découverte d'une quatrième étape, intermédiaire entre la fermentation et la méthanogènes, qui implique la formation d'acétate et d'hydrogène à partir d'acides volatils supérieurs[5].

Chapitre II : La Digestion Anaérobie

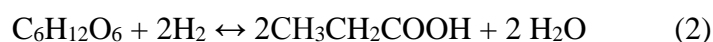
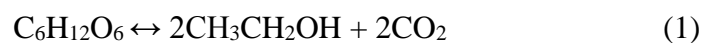
II.3.1.1 L'hydrolyse

L'étape d'hydrolyse est un processus de désintégration des composés particuliers, mettant en œuvre différents micro-organismes hydrolyses anaérobies, strictes ou facultatives [8]. Elle consiste en la transformation de molécules complexes (protéines, polysaccharides, lipides, cellulose,...) en composés plus simples (acides aminés, sucres simples, acides gras, glycérol,...) mettant en œuvre l'hydrolyse enzymatique ainsi que la solubilisation. La solubilisation de la matière particulaire dépend de la composition et de la nature de la matière organique particulaire. Dans les digesteurs, des bactéries assurant l'étape d'hydrolyse rentrent en compétition avec les autres souches bactériennes pour les sources d'alimentation (matière organique et nutriments) [9].

II.3.1.2 L'acidogènes

Des acides gras volatils (AGV) (acétate, propionate, butyrate, isobutyrate, valérate et isovalérate), mais aussi des alcools, du sulfure d'hydrogène (H₂S), du CO₂ et de l'hydrogène sont générés pendant l'étape d'acidogénèse à partir de la métabolisation des monomères par des microorganismes fermentaires. De plus des produits de fermentation simplifiée sont également produits lors de cette étape. Les bactéries anaérobies strictes ou facultatives avec des temps de multiplication très courts (de 30 minutes à quelques heures) participent à l'acidogène. Il faut souligner que la vitesse de duplication de cette étape est très élevée par rapport aux étapes suivantes où les micro-organismes ont un temps de duplication plus long. En cas de surcharge organique et en raison de la rapidité du métabolisme acidogène une accumulation de produits intermédiaires en particulier l'hydrogène et l'acétate peuvent en résulter, dont certains de ces métabolites peuvent avoir une action inhibitrice sur les microorganismes acétogènes et méthanogènes et peuvent aller jusqu'à l'arrêt total de la digestion anaérobie [7].

Des réactions typiques dans les étapes de formation d'acide sont montrées ci-dessous. Dans l'équation 1, le glucose est converti en éthanol et l'équation 2 montre que le glucose est transformé en propionate [13].



II.3.1.3 Acétogénèse

L'étape d'acétogénèse assure la transformation des acides, issus de la phase précédente, en acétate, en hydrogène et en dioxyde de carbone, par l'action des bactéries acétogènes. Les bactéries productrices d'hydrogène (bactéries sulfato-réductrices, syntrophes et homo-acétogènes) responsables de la transformation acétogène ont des taux spécifiques de croissance maximale rapide (μ_{max} de l'ordre de 1 h⁻¹)[8].

Cependant, cette biodégradation est sensible à la présence d'hydrogène et ne peut avoir lieu que si les micro-organismes accepteurs d'hydrogène sont présents. Les micro-organismes accepteurs d'hydrogène, dans le cas de la DA, sont les bactéries homo-acétogènes et les micro-

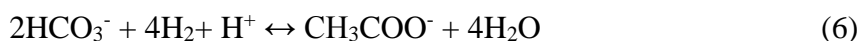
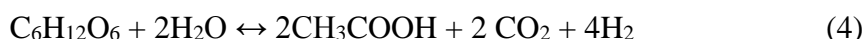
Chapitre II : La Digestion Anaérobie

organismes méthanogènes. L'équilibre des interactions microbiennes (en particulier les interactions concernant le transfert d'hydrogène entre espèces) est un facteur clé pour la stabilité de l'écosystème entier[8].

En général, pour les réactions produisant le H₂, il est nécessaire que l'hydrogène ait une faible pression partielle pour que la réaction se poursuive[13].



D'autres réactions importantes à l'étape d'acétogénèse impliquent la conversion du glucose (4), de l'éthanol (5) et du bicarbonate (6) en acétate.



La transition du substrat de la matière organique aux acides organiques dans les étapes de formation d'acide fait chuter le pH du système. Ceci est bénéfique pour les bactéries acidogènes et acétogènes qui préfèrent un environnement légèrement acide, avec un pH de 4,5 à 5,5, et sont moins sensibles aux changements dans le flux entrant, mais est problématique pour les bactéries impliquées dans la prochaine étape de méthanogènes [13].

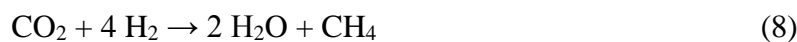
II.3.1.4 La méthanogène

La méthanogène consiste à transformer l'acétate, l'hydrogène et le dioxyde de carbone en méthane. Pour cela, il existe deux grandes voies de synthèse, faisant chacune appel à des archées anaérobies strictes :

- les méthanogènes acétoclastes (fermentation anaérobie)
-



- les méthanogènes hydrogénotrophes (respiration anaérobie)



Dans les digesteurs anaérobies, environ 60 à 70% du méthane sont produits par les méthanogènes acétoclastes [8].

La composition du biogaz produit dépend du substrat utilisé et des conditions de fonctionnement du digesteur. Le biogaz produit est composé de 55 à 70 % de méthane et de 25 à 40% de dioxyde de carbone. Il est aussi possible de trouver des traces d'hydrogène (1 à 5%) et d'azote (2 à 7%). La théorie donne une valeur de la production de méthane maximale de 350 L par un kilogramme de demande chimique en oxygène (DCO) éliminée (dans les conditions normales (standards) de température et de pression)[14].

Chapitre II : La Digestion Anaérobie

La croissance des archées méthanogènes est lente : temps de génération de 3 jours à 35°C [4]. Comme ce sont les micro-organismes les plus sensibles de l'écosystème, elles conditionnent la vitesse globale du procédé. De plus, elles sont sensibles à la présence d'inhibiteurs tels que les acides gras volatiles (AGV) ou l'ammoniaque[15].

II.3.2 Facteurs affectant la stabilité du procédé de méthanisation

Les facteurs affectant la production de biogaz sont principalement basés sur les conditions opératoires ainsi que l'alimentation du digesteur. Les conditions de fonctionnements tels que le pH et la température influencent directement les microorganismes.

Les perturbations par l'alimentation incluent la composition et la concentration de déchet, et les composés toxiques et les inhibiteurs. Parfois, les composés toxiques ne sont pas présents au départ dans l'alimentation, mais ils sont produits à l'intérieur du réacteur à partir de la dégradation du substrat (comme exemple les AGV et l'ammoniaque)[4].

II.3.2.1 La température

En fonction de la température, on peut distinguer : la digestion psychrophile (température autour de 6 à 15°C), la digestion mésophile (température à environ 30-35°C) et la digestion thermophile (température supérieure à 45°C). La digestion anaérobie thermophile est la plus efficace en termes de réaction vu que généralement la réaction chimique est accélérée par la chaleur. Cependant, en pratique, pour des raisons économiques un compromis est réalisé entre la performance et les dépenses énergétiques dues au chauffage et ainsi les conditions mésophiles sont souvent choisies, de plus elles donnent une plus grande stabilité du procédé[8]. Il faut souligner qu'au-delà de l'intervalle des températures optimales de (35°C à 60°C) l'activité microbienne est réduite et devient nulle à partir de 80°C [16].

II.3.2.2 La charge organique

Le taux de charge organique (organic loading rate OLR) est la quantité de solides volatils (VS) à introduire dans un digesteur chaque jour dans le processus continu. Au fur et à mesure que le taux de charge organique augmente, le rendement en biogaz augmente dans une certaine mesure, mais au-dessus de l'OLR optimal, la dégradation des VS et le rendement en biogaz diminuent en raison de la surcharge[17]. Cette surcharge provoque l'accumulation des acides gras volatiles (AGV), ces AGV sont l'intermédiaire principale dans la digestion anaérobie, et ils s'accumulent sous l'action du déséquilibre du processus. Appels et al[18] ont mentionnés qu'au cours de la digestion anaérobie, les AGV sont à la fois produits et consommés. En régime permanent, le taux de production des AGV est équilibré par un taux de consommation égal. Cependant, dans des conditions de contrainte ou de charge de choc, le taux de production d'acides peut dépasser le taux de consommation. Ceci résulte en un taux de croissance lent des bactéries méthanogènes. S'il y avait un afflux soudain de déchets, les bactéries hydrolytiques et acidogènes le métaboliseraient, entraînant une augmentation rapide des concentrations d'acétate, de butyrate et de propionate au digesteur. Les méthanogènes répondants plus lentement seraient incapables de métaboliser des concentrations élevées d'acides. En conséquence, la concentration en AGV augmenterait, entraînant une diminution du pH du digesteur. Ceci à son tour inhiberait davantage les méthanogènes. D'après Kwietniewska et al

Chapitre II : La Digestion Anaérobie

[17] indiquaient que dans les premiers jours de la fermentation, l'ajout d'un grand volume de substrat peut provoquer un changement important dans l'environnement du digesteur et inhiber temporairement l'activité bactérienne. La même remarque était faite par Bong et al [1] sur la mono-digestion des déchets alimentaires, où la quantité élevée de matière organique présente dans ces déchets conduit souvent à une instabilité du processus causée par une accumulation rapide d'acide[1].

II.3.2.3 Nutriments

Le procédé biologique est basé sur l'utilisation des microorganismes pour réaliser les différentes transformations de la matière polluante. Par conséquent il faut leur garantir une croissance optimale en s'assurant que les éléments les composant sont disponibles dans les eaux usées. En effet, le carbone, l'oxygène, l'azote, l'hydrogène et le phosphore représentent plus de 95% de la masse cellulaire et sont dénommés les nutriments. D'autres éléments présents sous forme de traces sont autant nécessaires pour la croissance et le maintien des microorganismes: le potassium, le calcium, le cuivre, le molybdène, le cobalt, le vanadium, le magnésium, le fer, le manganèse, le zinc, le nickel, le sodium, le bore, le sélénium, et l'iode [7]. Leur concentration et présence dépendent de l'origine des eaux usées à traiter. Il est très important de souligner qu'une carence en nutriments influence négativement la croissance bactérienne ainsi que la performance du procédé d'épuration, en plus de l'écologie microbienne en changeant la répartition et la diversité des espèces de microorganismes[7]. Mais aussi la plupart des nutriments peuvent être inhibiteurs s'ils sont présents à des concentrations élevées.

Un exemple des nutriments est le sodium, qui à faible concentration est essentiel pour les méthanogènes dans le procédé de la digestion anaérobie. Chen et al [19] ont mentionné que des concentrations de sodium de l'ordre de 100 à 200 mg / L peuvent être bénéfiques à la croissance des anaérobies mésophiles. L'inhibition de la digestion anaérobie par le Na⁺ est atteinte par des concentrations plus élevées. D'après l'étude de Naveed et al [20] sur l'effet des différentes concentrations de sel de sodium (NaCl) sur la digestion anaérobie des déchets de cuisine. Le volume en méthane le plus élevé produit est de 594 mL /gVS_{ajouté} a été trouvé sans addition de NaCl alors que le plus bas a été obtenu avec l'ajout de 16 g / L de NaCl. Les baisses du rendement en méthane étaient négligeables lorsque la concentration en sel de sodium était inférieure à 8 g / L, ce qui correspondait à une efficacité inhibitrice inférieure à 10%. En revanche, une diminution marquée de la production en méthane a été observée avec l'addition de > 8 g / L de NaCl entraînant une inhibition de 17 à 80%.

II.3.2.4 pH, et le pouvoir tampon

Le pH est un des paramètres clés pour la méthanisation par conséquent un contrôle continu de sa variation est fondamental pour le bon fonctionnement des digesteurs anaérobies.

La nature du processus de digestion anaérobie fait que le pH est la conséquence d'un certain nombre de paramètres et de processus biologiques. Le niveau de pH affecte considérablement l'activité enzymatique des micro-organismes, vu que chaque enzyme est en activité seulement dans une gamme spécifique de pH, et son activité maximale est observée à son pH optimal. En

Chapitre II : La Digestion Anaérobie

effet, la consommation et la production d'acides par les populations bactériennes et le pouvoir tampon du milieu détermine le niveau de pH [16].

Le pouvoir tampon est déterminé par la nature et les teneurs en acides et en bases du milieu. Bon nombre sont d'ailleurs formés lors de la dégradation biologique : AGV, NH_4^+ , H_2S sont les principaux « régulateurs » de pH en termes de pouvoir tampon dans les digesteurs anaérobies. L'ajout de bicarbonate de sodium augmente le pouvoir tampon et permet le contrôle de ce paramètre.

II.3.2.5 L'inhibition

La littérature sur la digestion anaérobie montre une variation considérable des niveaux d'inhibition / toxicité pour la plupart des substances. Outre les facteurs physico-chimiques, comme le pH et la température, plusieurs substances peuvent avoir un effet nocif sur la digestion anaérobie. Compte tenu des quantités énormes de produits chimiques actuellement utilisés et de leur toxicité à des niveaux extrêmement faibles, il est impossible d'énumérer toutes les substances susceptibles de provoquer une toxicité dans le traitement anaérobie. Dans cette revue les inhibitions de la salinité, l'ammoniac, les sulfures et les métaux lourds spécialement le chrome sera présenté.

a) La salinité

Les eaux usées salines sont rejetées quotidiennement par de nombreuses industries, par exemple le traitement des fruits de mer, textiles, la production laitière, et tanneries[21]. La présence d'une forte salinité dans ces eaux usées a été observée comme inhibiteur du traitement anaérobie conventionnel. Des exemples de résultats sur l'inhibition de la salinité sont regroupés dans le tableau 1.

b) L'ammoniac

L'ammoniac (NH_3) est produit par la dégradation biologique de la matière azotée, principalement les protéines ou l'urée[19]. Il existe plusieurs mécanismes responsables de l'inhibition de l'ammoniac comme modification du pH intracellulaire, augmentation des besoins en énergie de maintenance et inhibition d'une réaction enzymatique spécifique[17]. La présence d'ammoniac (NH_3 libre) est toxique pour les méthanogènes, à partir d'un certain seuil [22]. Des exemples de résultats sur l'inhibition de l'ammoniac sont regroupés dans le tableau 1.

c) Le sulfate et les sulfures

Le sulfate est un constituant commun de nombreuses eaux usées industrielles. Il résulte en la formation de sulfure d'hydrogène dans les réacteurs anaérobies par la réduction des composés soufrés oxydés et la dissimilation des acides aminés contenant des sulfures tels que la cystéine. Dans les réacteurs anaérobies, la réduction du soufre est réalisée par des bactéries sulfato-réductrices (SRB)[23].

Deux étapes d'inhibition existent à la suite de la réduction du sulfate. L'inhibition primaire est due à la compétition pour les substrats organiques et inorganiques communs de SRB, qui supprime la production de méthane. L'inhibition secondaire résulte de la toxicité du sulfure pour divers groupes de bactéries[19]. Le H_2S est toxique car il diffuse dans le cytoplasme par les membranes cellulaires et peut former des liaisons transversales disulfures entre les chaînes polypeptidiques et dénaturer les protéines[17]. La toxicité et la concentration de sulfure

Chapitre II : La Digestion Anaérobie

changeaient selon la source d'eaux usées utilisée comme substrat. Plusieurs études ont été menées sur l'effet des sulfures sur le processus de digestion anaérobie (voir tableau 1).

d) Le chrome

Les métaux lourds peuvent être présents avec des concentrations importantes dans les eaux usées municipales, les eaux usées industrielles et les boues. Les métaux lourds identifiés comme étant particulièrement préoccupants comprennent le chrome, le fer, le cobalt, le cuivre, le zinc, le cadmium et le nickel[15,16]. L'effet toxique des métaux lourds est attribué à la perturbation de la fonction et de la structure enzymatiques par la liaison des métaux avec le thiol et d'autres groupes sur les molécules protéiques ou en remplaçant les métaux naturels dans les groupes protéiques enzymatiques[24]. Kwietniewska et al[17] signalaient la toxicité des métaux lourds résulte du fait que les métaux lourds ne sont pas biodégradables, ils peuvent donc s'accumuler à des concentrations toxiques et affecter négativement la fonction enzymatique (voir tableau 1). Dans le tableau 1 récapitule les résultats des travaux de recherche sur l'inhibition par les paramètres mentionnés en haut.

Tableau 1 : Résumé des travaux des chercheurs sur les différents inhibiteurs de la DA

Substrat	Inhibiteur	Résultats	Réf
eau saline résiduaire de tannerie	Salinité	Trois souches tolérantes au sel isolées à partir de sédiments marins et une souche provenant d'une usine de traitement des eaux usées de tannerie étaient utilisées. Le mélange de culture pourrait traiter efficacement les EUT avec élimination de la DCO d'environ 80% lorsque le NaCl variait de 2% à 8%.	[21]
Déchets d'un site d'enfouissement avec des lixiviats	Salinité	Une concentration en sel supérieure à 80 mS cm ⁻¹ a inhibé non seulement la production de biogaz, mais aussi la dégradation des composés organiques.	[26]
Déchets solides	NH ₃	Une concentration de 0,15 M de NH ₃ a réduit la production de CH ₄ à partir de l'acide acétique de 20%.	[19]
Boues granulaires	NH ₃	Comme les concentrations d'ammoniac ont augmenté de l'ordre de 4051 à 5734 mg de NH ₃ -N / L, les populations acidogènes dans les boues granulaires ont été peu affectées alors que la population méthanogène a perdu 56,5% de son activité.	[19]
Boues d'épuration	TAN	L'azote ammoniacal total (TAN=les concentrations l'ammoniacal libre + l'ammonium) à environ 1700-1800 mg / L dans des digesteurs, à une charge élevée, a provoqué la défaillance du système.	[22]
les déchets de porcs	TAN	une inhibition partielle a été observée à 3000 mg/L d'ammoniac total.	[22]
Boues d'épuration	FA	l'inhibition / toxicité d'un procédé de DA était due à l'ammoniac libre (FA) en solution plutôt qu'aux ions ammonium. la concentration de 150 mg / L de FA inhibait complètement la digestion anaérobie.	[27]

Chapitre II : La Digestion Anaérobie

Substrat synthétique	S ⁻²	Une concentration de sulfure de 240 mg / L n'a pas empêché les méthanogènes de dégrader les déchets d'origine alimentaire.	[28]
Eaux usées	S-H ₂ S	160 mg /L de S-H ₂ S était suffisant pour provoquer une réduction de 50% de l'activité des méthanogènes alors que 270 mg / L de S-H ₂ S était nécessaire pour provoquer la même réduction de l'activité des SBR.	[29]
Eaux usées	S ⁻²	une concentration de 733 mg/L de sulfures dissous inhibe la méthanogène avec une chute du taux d'élimination du COT de 95% à 78%.	[30]
Eaux usées de tannerie	S ⁻²	Une concentration initiale de sulfures inférieure à 180 mg / L ne peut être considérée comme toxique pour les micro-organismes.	[31]
Eaux usées de tannerie	S ⁻²	Dans un réacteur à garnissage, une concentration de 100 mg / L de sulfures peut déjà être considérée comme fortement inhibitrice, entraînant une diminution de l'élimination des composés organiques.	[32]
Eaux usées de tannerie	S ⁻²	Des concentrations supérieures à 132 mg / L de S ⁻² étaient inhibitrices des performances de la DA.	[33]
Eaux usées de pré-tannage de tannerie	S ⁻²	Dans un intervalle de 15-115 mg/L, la diminution de l'élimination de la DCO s'est révélée inversement proportionnelle à l'augmentation des sulfures.	[34]
Déchets laitiers simulés	Cr III	l'inhibition de l'acidogènes anaérobie par le chrome à une dose de Cr (III) de 5 mg/L réduit la production globale des AGV, d'alcool, les conversions de lactose, des lipides, des protéines et la production totale de biogaz, à l'exception de l'hydrogène et du propionate, et une concentration dépassant 5 mg / L de Cr (III) a eu une inhibition sévère sur l'acidogènes.	[25]
Boues activées	Cr III et Cr VI	Le Cr (VI) stimule la croissance microbienne pour des concentrations allant jusqu'à environ 25 mg/ L, et une concentration de 80 à 160 mg/L représente le niveau de toxicité qui inhibe la biomasse (100%). La croissance microbienne est stimulée pour des concentrations de Cr III allant jusqu'à environ 15 mg/L avec une dose létale comprise entre 160 et 320 mg/L.	[35]
Boues granulaires	Cr	La valeur de CI50 (la concentration du métal qui cause une réduction de 50% de la production de méthane cumulatif) sur une période d'exposition fixe (24h) était de 27 mg/L.	[36]

Pour améliorer les performances de la digestion anaérobie des eaux usées riches en matières toxiques pour les microorganismes, le prétraitement des substrats est un moyen pour renforcer l'élimination des inhibiteurs d'un côté et augmenter la production de biogaz et donc plus de matières organique à dégrader d'un autre côté.

Chapitre II : La Digestion Anaérobie

II.3.2.6 Caractéristiques de la matière organique

D'une part, la nature des déchets influence leur dégradation étant donné les différences de biodégradabilité (d'un point de vue cinétique et stœchiométrique) des différents constituants de la matière organique. La biodégradation anaérobie des lipides, des protéines et des glucides n'engendre pas la même quantité de biogaz et plus précisément le méthane CH_4 . On estime que l'efficacité de production de biogaz des graisses est supérieure à celle des glucides et des protéines, de sorte que les déchets riches en lipides peuvent être considérés comme une source potentielle d'énergie renouvelable importante [37]. Par exemple, 1250 L (68% CH_4 , 31% CO_2 , 1% autre) de biogaz ont été produits à partir de 1 kg (matière sèche) de graisse, alors que 790 L et 704 L de biogaz ont été produits à partir de la même quantité de glucides et de protéines, respectivement[38].

II.4 Les avantages et inconvénients de la digestion anaérobie

Le traitement anaérobie des eaux usées offre, dans des conditions bien contrôlées, un certain nombre d'avantages significatifs par rapport aux autres méthodes de traitement. Ces avantages sont mieux illustrés en comparant les processus de traitement anaérobie et aérobie.

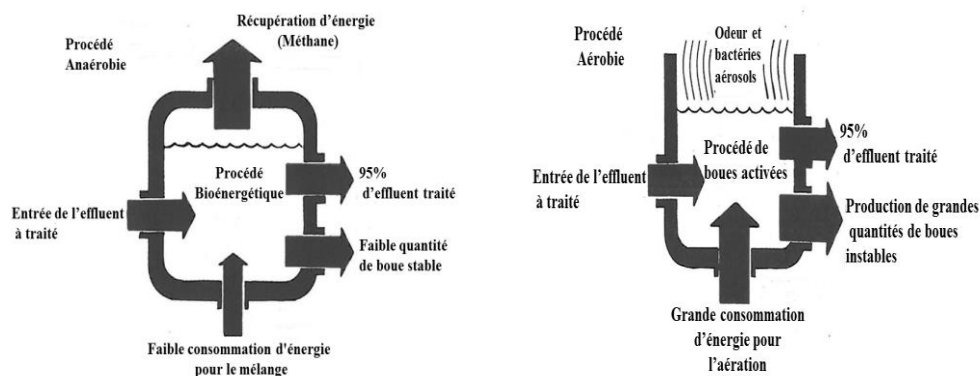


Figure 2. Une comparaison des processus de traitement des eaux usées anaérobie et aérobie[5]

Plus en détail, ces avantages sont :

- la digestion anaérobie produit de 0,04 à 0,14 kg de boues en excès/ kg de DCO contre 0,3 à 0,5 kg / kg de DCO pour les processus aérobie[5].
- Comme seule une petite partie des déchets est transformée en cellules, le problème de l'élimination des boues en excès est grandement réduit. Les coûts d'élimination, tels que le transport ou le déversement, ainsi que les coûts d'assèchement, sont considérablement réduits[39].
- Les boues produites par le procédé anaérobie sont plus intéressantes que les boues aérobie, car elles ne subissent pas de décomposition plus rapide et, par conséquent, elles sont plus stables et moins odorantes. elles sont plus facile à déshydrater, étant non colloïdal, et peuvent être utilisées en agriculture pour leur contenu inchangé d'azote[39].

Chapitre II : La Digestion Anaérobie

- Comme le processus anaérobie génère moins de biomasse, il y a par conséquent moins de besoins en nutriments que pour les systèmes aérobies. Ceci devient particulièrement primordiale pour les rejets industriels dépourvu de nutriments où des apports conséquents d'azote et de phosphore rapportés [40].
- Avec le traitement anaérobie, il est possible de produire du gaz CH₄, qui représente une source d'énergie disponible. Ce méthane peut être utilisé pour la production d'énergie électrique destinée à l'usine de traitement des eaux usées et / ou pour la production d'eau chaude pour chauffer les digesteurs, réduisant ainsi les coûts opérationnels [41].
- Les conditions anaérobies assurent un taux d'élimination élevé des organismes pathogènes[42].
- Des taux de charge organique plus élevés sont possibles dans le traitement anaérobie par rapport au traitement aérobie.
- Les réactions anaérobies peuvent être réalisées en profondeur, sans avoir besoin de grandes surfaces. Le facteur limitant pour la plupart des processus de traitement aérobie est la zone de contact entre le liquide et l'air afin de maintenir l'état aérobie du liquide. Dans le traitement anaérobie, il n'y a pas une telle exigence, et l'ensemble du processus est réalisé dans des bassins fermés. L'espace requis pour le traitement anaérobie le est donc inférieur à celui du traitement aérobie, et le problème des odeurs et des nuisances sont complètement éliminées[5].

Le processus de traitement anaérobie a certains inconvénients qui peuvent limiter l'utilisation de ce procédé pour certains déchets industriels :

- Le faible taux de croissance des bactéries productrices de méthane représente l'inconvénient majeur du traitement par DA. En effet, le temps minimal de dédoublement des bactéries méthanogènes est de l'ordre de jours. En conséquence, les périodes de démarrage sont plus longues ainsi que le temps auquel le processus peut s'ajuster aux variations de la charge à l'entrée, de la température et d'autres conditions environnementales [43].
- L'efficacité élevée du procédé nécessite des températures élevées (35°C). Le gaz méthane produit par la réaction peut être utilisé pour fournir cette chaleur. Cependant, les déchets dilués peuvent ne pas produire suffisamment de méthane et, par conséquent, un chauffage supplémentaire peut être nécessaire.
- Le traitement anaérobie ne produit pas forcément un effluent traité de haute qualité qui peut être obtenu à partir du processus aérobies. L'effluent final a habituellement une DCO résiduelle élevée qui doit être davantage réduite par un traitement aérobie. Pour cette raison, la digestion anaérobie est utilisée comme méthode de prétraitement pour les eaux usées industrielles[44].
- La digestion anaérobie est un procédé plutôt sensible pour certains composés qui inhibent et réduisent les performances du procédé. Cependant, l'adaptation et l'acclimatation peuvent aider à prévenir ce problème.

Les avantages du traitement anaérobie sont assez importants, alors que les inconvénients sont relativement peu nombreux. Plus récemment, de nouvelles techniques étaient appliquées sur le procédé anaérobie pour surmonter de nombreux problèmes associés avec le procédé. Comme

Chapitre II : La Digestion Anaérobie

les prétraitements et la combinaison des procédés afin d'éliminer les inhibitions de la DA et d'un autre coté améliorer la qualité des produits finaux. Par conséquent, les avantages l'emportent généralement sur les inconvénients, et la digestion anaérobie est donc devenue une alternative au traitement industriel des eaux usées.

II.5 Les prétraitements associés à la digestion anaérobie

Les procédés de prétraitement ont été développés pour désintégrer, solubiliser et convertir la matière organique difficile à biodégrader en composés de masses moléculaires inférieures facilement biodégradables. Les techniques de désintégration peuvent réduire le temps de stabilisation et augmenter l'efficacité de la dégradation par le processus biologique.

La figure 3 montre les formes de courbe de production en méthane résultant du prétraitement d'un substrat en fonction du temps d'incubation.

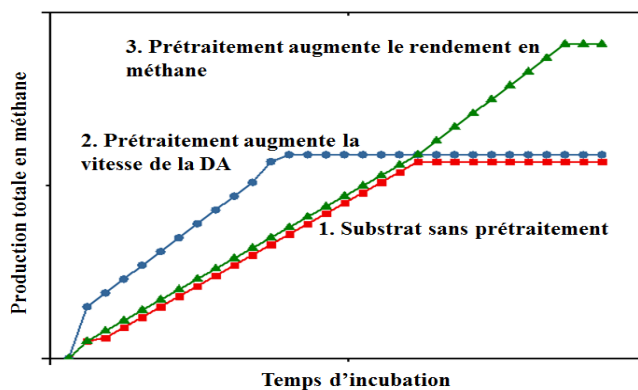


Figure 3. L'effet du prétraitement sur la courbe de production du méthane [45]

Les méthodes de prétraitement peuvent influencer la digestion anaérobie en augmentant le taux de production de biogaz (passage de la courbe 1, sans prétraitement, vers la courbe 2) ou la production en méthane sans changement de son taux (passage de la courbe 1, sans prétraitement, vers la courbe 3). Les deux effets amélioreront le fonctionnement du procédé de la digestion anaérobie. Le premier prétraitement améliore la qualité de la biodégradation du substrat traité qui résulte en l'augmentation du taux de production de méthane. Par contre le deuxième prétraitement, augmente la quantité de substrat biodégradable sans pour autant changer le taux de production de méthane. [45].

Différentes stratégies ont été étudiées afin d'améliorer la digestion anaérobie des effluents. Parmi ces technologies comprenant des procédés physiques, chimiques, mécaniques, et combinés, etc. Un bref résumé de certaines de ces recherches menées récemment est présenté ci-dessous.

II.5.1 Prétraitement mécanique

Le prétraitement mécanique désintègre et / ou broie les particules solides des substrats, libérant ainsi les composés cellulaires et augmentant la surface spécifique. Une surface accrue permet un meilleur contact entre le substrat et les bactéries anaérobies, améliorant ainsi le processus de

Chapitre II : La Digestion Anaérobie

la digestion anaérobie[46]. Pour l'application de prétraitement mécanique, de nombreuses techniques ont été développées telles que l'ultrason, le cisaillement liquide, la collision, l'homogénéisateur à haute pression, la macération et la liquéfaction sont effectués afin de réduire la taille des particules du substrat [47].

La désintégration ultrasonique est une méthode bien connue pour la séparation des cellules microbiennes afin d'extraire le matériel intracellulaire[48]. La désintégration des boues peut être accomplie par l'exposition à des ondes sonores à haute fréquence générées par une sonde vibrante, ce qui provoque la rupture de la membrane cellulaire, libérant la matière intercellulaire dans la solution[49].

Kameswari et al [50] étudiaient l'effet du prétraitement aux ultrasons sur la co-digestion des déchets solides de tannerie, les résultats ont montré que pendant les temps de contact optimaux de 2 et 1 min, des augmentations de 85 et 97% de la DCO soluble ont été observées pour les échantillons. Avec une amélioration de production du biogaz de 53%.

Priyadarshini et al [51] appliquaient le traitement par ultrason sur l'inoculum et sur les boues primaire et secondaire issu du traitement des eaux usées de tannerie. Ils concluaient que les durées de prétraitement optimales ont été évaluées à 5 min pour le substrat, et 3 min pour la biomasse anaérobie. Les résultats cinétiques ont révélé que la constante de vitesse globale du processus de digestion a augmenté de 1,5 fois en raison du prétraitement.

Les avantages du prétraitement mécanique comprennent l'absence de génération d'odeur, une mise en œuvre facile, une meilleure déshydratation du résidu anaérobie final et une consommation d'énergie modérée. Les inconvénients comprennent l'absence d'effet significatif sur l'élimination des pathogènes, la possibilité d'obstruction de l'appareil de prétraitement ainsi que son usure [46].

II.5.2 Prétraitement thermique

Le traitement thermique est l'une des méthodes de prétraitement la plus étudiée et qui a été appliquée avec succès sur différents effluents[51–56]. Le prétraitement thermique conduit également à l'élimination des pathogènes, améliore les performances de la déshydratation et réduit la viscosité du digestat, avec une amélioration ultérieure de la manipulation du digestat[52]. L'effet principal du prétraitement thermique est la désintégration des membranes cellulaires, ce qui entraîne la solubilisation des composés organiques. La solubilisation de la DCO et la température ont une corrélation directe. Une solubilisation plus élevée peut également être obtenue avec des températures plus basses, mais des temps de traitement plus longs[58].

Les effets du traitement thermique sur la digestion anaérobie de différents déchets sont récapitulés dans le tableau 2.

Chapitre II : La Digestion Anaérobie

Tableau 2 : Prétraitement thermique effectué par divers chercheurs avec leurs résultats

Substrat	Conditions	Résultats	Réf
Boues activées	160 – 180 °C.	Une désintégration de la fraction organique a permis une augmentation de 30 à 35 fois la concentration des protéines, glucides, lipides et DCO, ainsi qu'une augmentation de 50% de la production de biogaz	[53]
Boues activées	110, 165 et 220°C	La température optimale était de 165 ° C, impliquant une solubilisation de la DCO et des VS de 18 et 15% respectivement, et une augmentation de la biodégradabilité de 47 à 61%.	[54]
Boues d'épuration	70 et 90 °C pendant 3 h	La température optimale était à 90°C, résultant en un taux de désintégration d'environ 25%. Et une augmentation de la production spécifique en CH ₄ de 31%.	[55]
Lignocellulose	25-150°C	L'application de températures faibles entre 50-100°C a amélioré la digestion anaérobie par l'augmentation de la production de biogaz de 28% et une augmentation en méthane de 25%	[56]
Boues primaires et secondaires	70°C pendant 9, 24, 48 et 72heures	Augmentation des VDS de près de 10 fois après 9h, suivie d'une génération progressive des AGV (de 0 à presque 5g/L après 72h). La production de biogaz a augmenté jusqu'à 30%	[58]
déchets alimentaires	50, 60, 70 et 80°C	L'amélioration de la production de CH ₄ avec une augmentation de 44 à 46% était obtenue avec un prétraitement à 50 ° C pendant 6 à 12 heures et un prétraitement à 80 ° C pendant 1,5 heure. Les prétraitements à hautes températures (> 55 ° C) et des durées de fonctionnement plus longues (> 12 h) ont entraîné une DCO soluble plus élevée, mais ont eu un effet négatif sur l'activité méthanogène.	[59]
Boues activées	130, 150 et 170 ° C	Des augmentations de la DCO soluble de 25%, 44% et 60% étaient observées à 130, 150 et 170 ° C, respectivement. La température optimale du traitement thermique était de 170°C ce qui a induit de meilleures dégradations de la DCO totale (71%) et des solides totaux (59%) à la fin de la digestion anaérobie.	[60]
Boues activées	135-190°C	Le prétraitement thermique à des températures > 170 ° C pourrait conduire à la création de liaisons chimiques et entraîner l'agglomération des particules.	[61]
Boues d'épuration	130°C +pH=10, 150 et 170 °C 3 heures	Augmentation de la solubilisation de la DCO de 57, 49, et 32% pour 170,130°C avec pH10, et 150 respectivement. Les performances de la DA étaient améliorées de 80% par un traitement à 170°C.	[62]
Les eaux usées d'une usine d'huile d'olive	80, 90 et 120°C	Une augmentation de 34% de la production de CH ₄ spécifique traitée à la température la plus basse et une	[63]

Chapitre II : La Digestion Anaérobie

		diminution de 18% pour le traitement à la température la plus élevée.	
Boues activées différentes	160-180°C	Pour des températures < à 200°C, la solubilisation de la DCO augmente linéairement avec la température de traitement. Pour des températures inférieures à 150 ° C, la solubilisation des glucides était plus importante que celle des protéines.	[64]
mélange de boues primaires et des boues actives	100, 125, 150, 175 et 200°C	Le taux de solubilisation des boues dépend du temps de traitement et de la température appliquée. La température optimale variait entre 175 et 200 ° C. Le rapport de solubilisation (à 175 ° C) passe de 11,2% à 15,1% et 25,1%, le temps de traitement a augmenté de 60 min à 120 et 240 min respectivement.	[65]
Boue épaissie	70-90°C	Après 30 min de traitement à 90 ° C, la DCO soluble était déjà 18 fois plus élevée que celle de la boue non traitée. la concentration de méthane dans le biogaz produit n'a pas été significativement affectée par le traitement et restée entre 63% et 67%. L'hydrolyse thermique à basse température influençait efficacement la production de biogaz pendant la digestion anaérobie.	[66]
Boues	70°C durant 9 heures	Le rapport de solubilisation de la boue après traitement thermique était de 26.65%. Le volume cumulé en biogaz des boues non prétraitée était de 396 L / kg VS après 45 jours d'incubation, et le volume cumulé en biogaz après prétraitement thermique était de 523 L/kg VS.	[67]

II.5.3 Prétraitement chimique

Le traitement chimique est une autre méthode de prétraitement pour améliorer la digestion anaérobie. Dans ce type de prétraitement plusieurs produits chimiques étaient utilisés pour la solubilisation de la matière organique contenue dans les effluents. On peut distinguer le prétraitement acide, alcalin, et par oxydation.

II.5.3.1 Prétraitement acide

En prétraitement acide, le substrat est traité chimiquement avec addition d'acides dilués ou forts tels que l'acide nitrique et l'acide acétique. Le prétraitement acide désintègre la paroi cellulaire. La même étude montre qu'à pH 3, le volume des boues pourrait être diminué jusqu'à 75% par déshydratation et que les solides solubles pourraient être augmentés en raison de la solubilisation des solides intracellulaires. En fin de compte pH 3 a été décidé d'être le pH le plus approprié pour un prétraitement acide[68].

Fang et al[47] mentionnaient que le prétraitement avec de l'acide fort entraîne une élimination plus importante de la lignine et de l'hémicellulose par rapport au prétraitement à l'acide dilué. Seuls quelques résultats satisfaisants pour le prétraitement chimique à température ambiante ont été rapportés. Les températures élevées améliorent les effets du prétraitement mais créent

Chapitre II : La Digestion Anaérobie

des conditions de réaction agressives[68]. D'autres inconvénients associés au prétraitement acide comprennent la perte de sucre fermentable due à la dégradation accrue des substrats complexes, le coût élevé des acides et le coût supplémentaire pour neutraliser les acides avant le procédé de DA[46].

II.5.3.2 Prétraitement alcalin

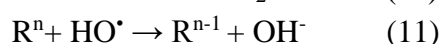
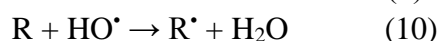
Lors du prétraitement alcalin, les premières réactions qui se produisent induisent le gonflement des solides. En conséquence, la surface spécifique est augmentée et les substrats sont facilement accessibles aux microbes anaérobies. Ensuite, la solubilisation de la DCO est augmentée par diverses réactions simultanées telles que la saponification des acides uroniques et des esters acétyliques, ainsi que la neutralisation de divers acides formés par la dégradation des particules. Lorsque les substrats sont prétraités avec des méthodes alcalines, un important aspect est que la biomasse elle-même consomme une partie de l'alcalinité, donc des réactifs alcalins plus élevés peuvent être nécessaires pour obtenir l'amélioration de la DA souhaitée[46].

II.5.3.3 Prétraitement par Oxydation

Le prétraitement par oxydations introduit plusieurs produits chimiques utilisés dans le but d'augmenter la solubilisation des matières organiques, comme le peroxyde d'hydrogène (H₂O₂), l'ozone,

H₂O₂ est l'un des oxydants les plus puissants utilisés dans le traitement de divers polluants tels que le nitrite, l'hypochlorite de cyanure, les composés aromatiques phénoliques, le formaldéhyde, le sulfite, le thiosulfate et les composés sulfurés et les composés organiques [69]. Il se décompose exo-thermiquement en eau et oxygène gazeux, et qui dépend de la température, du pH de la solution et de la présence d'impuretés. L'oxydation par H₂O₂ est l'un des processus d'oxydation avancés (AOP) qui peut offrir une technologie prometteuse[69]. Contrairement aux agents oxydants inorganiques classiques tels que le chlore et l'hypochlorite, le peroxyde d'hydrogène ne produit aucun sous-produit nocif ou polluant. Parce que ses seuls sous-produits sont l'eau et l'oxygène.

Le principal mécanisme de la fonction AOP est la génération de radicaux libres hautement réactifs. Les radicaux hydroxyles (HO[•]) sont efficaces pour détruire les produits chimiques organiques parce qu'ils sont des électrophiles réactifs (préférant les électrons) qui réagissent rapidement et non sélectivement avec presque tous les composés organiques riches en électrons. Une fois générés, les radicaux hydroxyles peuvent attaquer les produits chimiques organiques par addition radicale (Eq.9), abstraction d'hydrogène (Eq.10) et transfert d'électrons (Eq.11). Dans les réactions suivantes, R est utilisé pour décrire le composé organique réagissant[73,74].



II.5.3.4 Prétraitement par Ozonation

Une autre méthode de prétraitement chimique est l'ozonation, où aucun résidu chimique ne subsiste par rapport aux autres méthodes de prétraitement chimique. De plus, il élimine

Chapitre II : La Digestion Anaérobie

également les agents pathogènes. L'ozone est un oxydant puissant qui se décompose en radicaux et réagit avec les substrats organiques de deux façons : directement et indirectement. La réaction directe dépend de la structure du réactif, tandis que la réaction indirecte est basée sur les radicaux hydroxyles. En conséquence, les composés récalcitrants deviennent plus biodégradables et accessibles aux bactéries anaérobies[46].

Les résultats de différentes recherches sur le traitement chimique avec différents produits utilisés sont regroupés dans le tableau 3

Tableau3 : Prétraitements chimiques effectués par divers chercheurs avec leurs résultats

Substrat	Condition	Résultats	Ref
Boue issue du traitement du papier d'emballages	NaOH et KOH 50-200 meq/L	Il n'y a pas une très grande différence entre ces deux produits alcalins. 60 meq /L était la concentration alcaline optimale. La solubilisation maximale de la DCO était d'environ 32%.	[72]
Boues d'épuration	NaOH de 0.005 à 0.5 mol/L agité pendant 30 min	La concentration optimale était de 0.1 mol / L. qui a donné un rendement de dégradation organique de 38.3% et un volume de biogaz de 0.65 L/g VSS.	[73]
déchets alimentaires	pH 8, 9, 10, 11, et 12	le prétraitement alcalin augmente la production de H ₂ en phase acidogène, avec un pH de 9. Ce qui a augmenté la production d'H ₂ de 4 fois.	[74]
Boues activées	pH 8, 9, 10,11, et 12 placées à température ambiante pendant 24 heures.	La réduction des TSS et des VSS suivant un prétraitement à pH 9-12 augmentait de 10.7% à 12.8%, respectivement, tandis que la production de biogaz s'est améliorée de 7.2% à 15.4%.	[75]
Boues activées	H ₂ O ₂ (30% v/v)	Les conditions optimales trouvées étaient : pH 3.0+ 1.8 g H ₂ O ₂ /L et 2 h d'agitation, résultant à une solubilisation de 19.2%; et une amélioration de la production de biogaz d'environ 30.2%.	[76]
Boues de tannerie	0.03-0.15 g de H ₂ O ₂ / g de TS dans le cas de BP 0.06- 0.36 H ₂ O ₂ / g de TS dans le cas de BS	Les concentrations de H ₂ O ₂ de 0.06 et 0.3 g H ₂ O ₂ / g de TS étaient optimales pour augmenter la DCOs de 43.5 et de 29.6% pour les échantillons de boues primaires (BP) et secondaires (BS), respectivement.	[77]
Excès de boue municipale	0.5, 1.0, et 2.0g H ₂ O ₂ / g de VSS	la concentration de H ₂ O ₂ optimal se situait entre 1.0 et 2.0 gH ₂ O ₂ /gVSS.	[78]
Excès de boue municipale	0.015 et 0.05 gO ₃ /gTS	La solubilisation des solides était de 19% et 37% pour des concentrations d'O ₃ de 0.015 et 0.05 gO ₃ /gTS respectivement. Ce qui a entraîné une production plus importante de méthane. L'élimination des TVS après la DA ont augmenté de 35 à 90%.	[79]

Chapitre II : La Digestion Anaérobie

Déchets organiques	0.16, 0.4 et 1.2 gO ₃ / gTS	Des concentrations d'ozone de 0.4 et 1.2 gO ₃ /g TS ont entraîné une diminution de la biodégradabilité des déchets organiques.	[80]
Micro-algues et eaux usées porcines	pH=11 agitation pendant 3heures	La co-digestion était améliorée par l'augmentation des rendements en biogaz et en méthane (0.735 et 0.326 m ³ / kg VS éliminés) et une élimination élevée de la DCO et des VS (60.29% et 63.17%).	[81]
Déchets solides	62meq Ca(OH) ₂ /L agitation pendant 6 heure	11.5% de la DCO était solubilisée. Le rendement en méthane des déchets prétraités était de 0.15 m ³ CH ₄ /kg VS, soit 172.0% d'augmentation, l'élimination de la DCO soluble et du VS était de 93.0% et de 94.0%, respectivement.	[82]
Boues activées séchées	23.77 mg de NaOH / g de TS	Le rendement cumulé en méthane a augmenté de 9.92%.	[83]
Boues activées	1% TS+20meq/L NaOH 1% TS+40me/L NaOH, 2% TS+20meq/L NaOH.	Les performances en termes d'élimination de la demande chimique en oxygène (DCO) de 46, 51 et 52%, respectivement. Les productions de biogaz ont été respectivement augmentées de 33, 30 et 163%.	[84]
La paille de blé	1.6% (w/w) d'une solution de NaOH	la fraction de lignine était réduite de 36%. Et a entraîné une augmentation de la production de biométhane de 15%, atteignant un volume cumulatif de 315 (± 2) mL CH ₄ / g VS.	[85]
Canne de maïs	32 mg dm ⁻³ pendant 30-60 minutes	30 min de prétraitement ont augmenté la biodégradabilité de près de 3 fois et le traitement de 60 min l'a augmenté à environ 90%, avec une production de méthane de 85 et 89 mL/g de MS respectivement.	[86]
La paille de riz	1%, 2%, 3%, et 4% de H ₂ O ₂ (w/w)	Les concentrations optimales pour la production de biogaz étaient à 4% et 3% de H ₂ O ₂ (w / w), qui ont donné 327.5 et 319.7 mL/gVS, biogaz respectivement.	[87]
Boues Activées	0.4, 0.8, 1.2 et 1.6 M de H ₂ O ₂	Une élimination de 33% de TS avec une augmentation de la concentration de H ₂ O ₂ . le ratio DCO _S / DCO _T des boues brutes était de 1.6%, il a augmenté à 54.7% par une concentration de H ₂ O ₂ de 1.6 M.	[69]
Boues activées primaires	0.05, 0.1 et 0.2 g O ₃ / gDCO	élimination totale de la matière organique de 58, 68, et 62% pour des concentrations d'ozone de 0.05, 0.1 et 0.2 g O ₃ /gDCO respectivement. Des augmentations de production en méthane étaient de 1.7, 1.8 et 2.2%. Un dosage plus élevé d'ozone a un effet moins prononcé sur la DA.	[88]

II.5.4 Combinaison des prétraitements

Vu l'impact positif des prétraitements sur la solubilisation de la matière organique dans les différents effluents, de nouvelles méthodes étaient appliquées pour augmenter davantage la désintégration de la matière organique, et ainsi produire plus de méthane.

Ces méthodes consistent en la combinaison de deux prétraitements tels que ceux mentionnés plus haut, pour voir l'effet global sur la DA.

Shahriari et al[89] ont étudié la DA des déchets solides municipaux prétraités avec une combinaison de micro-ondes à haute température et le peroxyde d'hydrogène. La combinaison de micro-ondes avec le prétraitement chimique ainsi que l'irradiation par micro-ondes à des températures supérieures à 145 ° C ont conduit à une plus grande composante de matériau réfractaire, entraînant une diminution de la production de biogaz.

Le prétraitement des boues activées était effectué par la combinaison d'une alcalinisation pendant 24 heures, en ajoutant 0.05 g de NaOH / g TS, ensuite 9 heures de traitement thermique à 70°C. Dans ces conditions, l'élimination des solides solubles était de 21% et l'augmentation de la DCO soluble était supérieure de 200 fois la concentration initiale. Pour le test BMP, la production de biogaz était presque 6 fois supérieure à celle de l'échantillon non prétraité et la valeur moyenne de la production de méthane était de 64%. Ainsi, le prétraitement combiné (alcalin + thermique à basse température) était efficace pour la solubilisation et la production de biogaz[90].

Anteneh Mesfin Yeneneha et al [91] présentaient une étude comparative entre le prétraitement par microondes (M) et le prétraitement combiné microondes et ultrasons (CMU) d'un mélange de boues primaires et secondaires. Les résultats ont montré une élimination des TS de 37,7% par (M) par rapport à 69,1% atteint par le CMU. L'élimination des solides volatils (VS) prétraitées par CMU était supérieure de 21% à celle des boues prétraitées aux microondes seules. Le pourcentage maximum de méthane produit était de 71% pour les boues prétraitées par CMU alors qu'il n'était que de 56% pour les boues prétraitées par microondes.

II.6 Modèles cinétiques de la digestion anaérobie

La cinétique des différentes étapes du processus de DA (hydrolyse, acidogénèse, acétogénèse et méthanogénèse) et la forme des courbes de production de méthane sont principalement contrôlées par les caractéristiques de biodégradabilité du substrat, la production des inhibiteurs intermédiaires et la performance des populations bactériennes méthanogènes. Certaines courbes de production cumulative de méthane typiques sont illustrées dans la Figure 3. L'évaluation de ces courbes peut être considérablement facilitée en utilisant la modélisation mathématique de la cinétique de la production de méthane, ce qui permet de mieux comprendre le comportement du substrat pendant le processus de la digestion anaérobie.[92]

Chapitre II : La Digestion Anaérobie

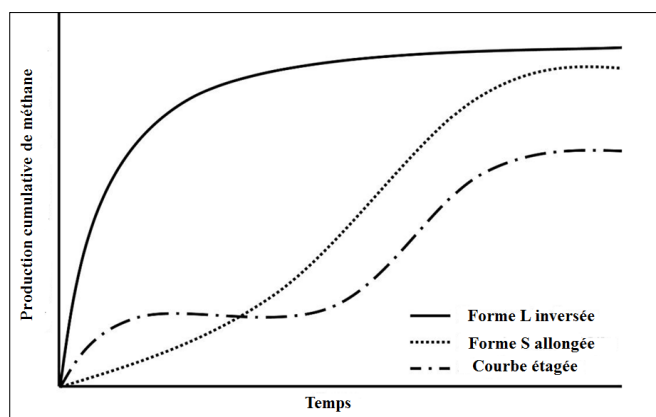


Figure 3. Exemples des courbes de production cumulatives de méthane typiques[92]

La modélisation de la croissance microbienne a été utilisée pour estimer divers paramètres, tels que le taux de croissance spécifique et la durée de latence, et dans le but d'étudier le taux de croissance microbienne dans différentes conditions, évaluer les effets des antimicrobiens étudiés, formuler des milieux microbiologiques appropriés, ou construire des modèles de prédiction pour la microbiologie alimentaire et la fermentation[93]. Les courbes de croissance bactérienne démontrent typiquement une phase dans laquelle le taux de croissance spécifique commence à une valeur de zéro (asymptote minimum) et accélère ensuite à un taux de croissance maximum (μ_m) dans un certain laps de temps désigné comme la phase de latence (λ), voir la Figure 4.

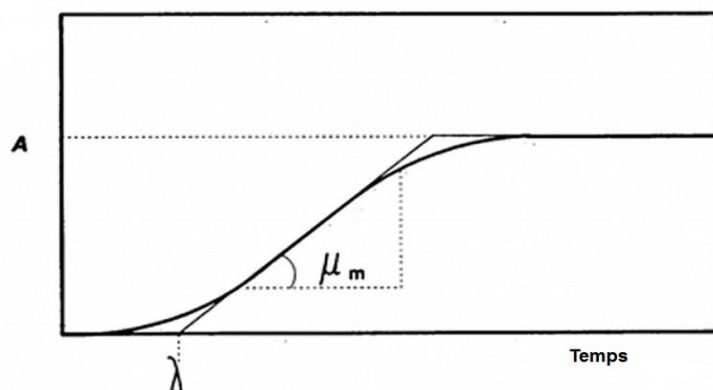


Figure 4. Courbe de croissance bactérienne typique[93]

De plus, les courbes de croissance contiennent une phase finale dans laquelle le taux de croissance diminue et atteint finalement zéro de sorte qu'un point de saturation ou l'asymptote maximale (A) est atteinte. La croissance indéfinie ne se produit pas autrement que dans les premiers instants puisque dans la nature elle n'est pas viable logiquement ou physiquement. Par conséquent, une courbe représentant un processus de croissance se présentera typiquement comme une courbe sigmoïdale comme le montre la figure 4, avec une phase de latence juste après $t = 0$ suivie d'une phase exponentielle puis d'une phase stationnaire[93]. Cela est peut être lié à la forme caractéristique des courbes de production cumulative de gaz observées à partir

Chapitre II : La Digestion Anaérobie

des analyses BMP où trois phases similaires sont observées : (1) la phase de production lente de gaz (phase de latence), (2) la phase de production rapide de gaz (phase exponentielle), (3) la phase dans laquelle le taux de production de gaz ralentit et finit par atteindre zéro (phase asymptotique ou stationnaire)[92].

Pendant la phase de latence, la dégradation initiale des substrats insolubles se produit à travers les bactéries hydrolytiques. Lorsque le substrat est dégradé et devient disponible pour les bactéries acidogènes, acétogènes et ensuite méthanogènes, la phase de production de biogaz exponentielle est atteinte. Pendant cette phase, les parties les plus facilement biodégradables du substrat sont d'abord dégradées, levant une partie de moins en moins digestible du substrat. Finalement, la partie non biodégradable restante du substrat est laissée et la production de gaz atteint zéro. La similitude entre les courbes de croissance bactérienne et la courbe cumulative de production de biogaz dans les BMP suggère que la production de biogaz devrait suivre les fonctions sigmoïdales [93,94]. L'ajustement des fonctions sigmoïdales aux courbes cumulatives de production de méthane obtenues à partir des BMP permet de recueillir des informations supplémentaires sur la performance des substrats dans des conditions anaérobies ; comme le rendement maximum de méthane atteint (A), le taux maximum de production de méthane (μ_m) ainsi que la durée de la phase de latence (λ).

II.6.1 Modèles sigmoïdaux

Le modèle cinétique de premier ordre est le modèle le plus simple, il est utilisé pour la simulation de la production de méthane. L'hydrolyse est souvent considérée comme l'étape limitante de la digestion anaérobie et, à partir de là, les chercheurs ont modélisé les données BMP en batch en utilisant des modèles d'hydrolyse de premier ordre et obtenu des interprétations utiles sur la cinétique d'hydrolyse[15]. Ce qui suit est une équation cinétique de premier ordre :

$$Y_t = Y_{\max} \times (1 - e^{-kt}) \quad (1)$$

Où

$Y(t)$: Volume cumulé du méthane au temps de digestion t (mL / g VS)

Y_{\max} : Potentiel méthanique le substrat (mL / g VS)

k : Constante de vitesse de production de méthane (constante de taux de désintégration du premier ordre) (1 / jour).

L'équation (1) fournit une représentation exacte des résultats BMP lorsque (1) l'hydrolyse est l'étape limitant dans le procédé, et (2) la production maximale de méthane à la fin des essais par batch (Y_{\max}) représente le rendement total en TVS hydrolysable introduit au début des essais[15,95].

On trouve un certain nombre de modèles sigmoïdaux dans la littérature, tels que les modèles de Gompertz, Richards et le modèle logistique utilisés pour étudier la cinétique de la production de méthane à partir des divers déchets dans le but de la conception et de l'évaluation des digesteurs anaérobies[36,85,92,96,97].

Chapitre II : La Digestion Anaérobie

La plupart des équations décrivant les courbes de croissance sigmoïdales contiennent des paramètres mathématiques (a, b, c ...) plutôt que des paramètres de signification biologique (A, μm et λ). Cela rend difficile l'estimation des valeurs de départ si elles n'ont pas de signification biologique. Zwietering et al [93] modifiaient certaines de ces équations de telle sorte qu'ils contiennent des paramètres pertinents sur le plan microbiologique, comme indiqué dans le tableau 4.

Tableau 4 : Différents modèles utilisés dans la littérature et leurs formes modifiées[93]

Modèle	Equation	Equation modifié
Gompertz Modifié	$Y = a \cdot \exp[-\exp(b - cx)]$	$Y = A \cdot \exp\left[-\exp\left(\frac{\mu m \cdot e}{A}\right) \cdot (\lambda - t) + 1\right]$ (2)
Logistique	$Y = \frac{a}{1 + \exp(b - cx)}$	$Y = \frac{A}{\left[1 + \exp\left(\frac{4 \cdot \mu m}{A}\right) \cdot (\lambda - t) + 2\right]}$ (3)
Richard	$Y = a\{1 + r \cdot \exp[k(\tau - x)]\}^{(1/r)}$	$Y = A \cdot \left\{1 - \left[1 + (r - 1) \cdot e^r \cdot \exp\left(\frac{\mu m}{A} \cdot d^{(r-1)} \cdot (\lambda - t)\right)\right]\right\}^{1/(1-r)}$ (4)

Les paramètres biologiques déterminés à partir de ces équations modifiées sont obtenus comme suit :

μm est donné par la pente de la ligne pendant la production exponentielle de gaz (tangente au point d'inflexion) est qui représente le taux maximum de production de méthane. Plus le μm est élevé, plus le taux de production de méthane est élevé.

λ est l'ordonnée à l'origine de cette pente (figure 4) et représente la durée de la phase de latence qui est le temps minimum pris pour produire du biogaz ou pris pour que les bactéries s'acclimatent à l'environnement

A est l'interception de l'axe des ordonnées du point le plus haut de la courbe (figure 4).

e est le nombre d'Euler = 2.718281

r est le coefficient de forme de la courbe pour le modèle de Richard.

II.6.2 Modèles cinétiques considérés

La modélisation cinétique de la production de méthane à partir de l'évaluation en laboratoire des substrats est de plus en plus courante dans la littérature. Cette section présente les modèles utilisés dans cette étude.

II.6.2.1 Modèle de Gompertz

L'équation de Gompertz modifiée, généralement appliquée à la dégradation de substrats organiques, est le modèle le plus utilisé pour la détermination de la cinétique de production de méthane[95]. Ces substrats simples adoptent la courbe en forme de l'inverse représentée sur la figure 3.

Chapitre II : La Digestion Anaérobie

Le modèle de Gompertz modifié, était initialement développé dans le domaine de la médecine puis par extension il est utilisé pour décrire la production de biogaz cumulée produite par les microorganismes anaérobies avec l'hypothèse que le taux de production de méthane dans un digesteur batch correspondant au taux de croissance spécifique des bactéries méthanogènes ce qui a conduit à l'équation (2)[15]. Cette équation est identifiée comme un bon modèle empirique de régression non linéaire et couramment utilisée dans la simulation de la production cumulée de méthane.

II.6.2.2 La fonction Logistique

Le modèle ou la fonction logistique correspond à la forme globale de la cinétique de production de biogaz : une augmentation exponentielle initiale et une stabilisation finale à un niveau de production maximal. Ce modèle suppose que le taux de production de gaz est proportionnel à la quantité de gaz déjà produite, au taux de production maximal et à la capacité maximale de production de biogaz [93,99]. Ce modèle a été utilisé pour la fermentation anaérobie, ainsi que, pour estimer la production de méthane de différents déchets.

II.6.2.3 Modèle de Richard

Pour un substrat plus complexe comme les déchets qui contiennent un niveau élevé de graisses animales, les modèles de dégradation déjà mentionnés ne sont généralement pas aussi représentatifs de la production du méthane par ces déchets. La dégradation plus lente des graisses ainsi que le potentiel d'inhibition aiguë se traduisent par des courbes plus liées à la forme S allongée ou à la courbe étagée (figure3). Le modèle de Gompertz ou la fonction logistique à trois paramètres devenaient moins appropriés pour de telles formes en raison de son point d'inflexion fixe; en tant que tel, un quatrième paramètre de forme doit être introduit comme cela était fait dans le modèle de Richards[91,100].

Le modèle de Richards était populaire pour plusieurs raisons. Il a un paramètre supplémentaire, qui est un paramètre de forme qui peut rendre l'équation de Richards équivalente aux équations à trois paramètres, tels que le monomoléculaire ($r = 1$), von Bertalanffy ($r = 2/3$), Gompertz ($r \rightarrow 1$) et logistique ($r = 2$). La variation du paramètre de forme permet au point d'inflexion de la courbe d'être à n'importe quelle valeur entre l'asymptote minimum et l'asymptote supérieure[100].

II.7 Conclusion

La digestion anaérobie est l'un des processus biologiques les plus efficaces pour traiter une grande variété de déchets. En plus de réduire considérablement la fraction organique des déchets, elle produit du biogaz pouvant être utilisé comme source d'énergie renouvelable.

Cependant, différents facteurs tels que la composition du déchet à traiter, les facteurs environnementaux (température, pH, taux de charge organique) et la dynamique microbienne doivent être optimisés pour tirer le meilleur parti de cette technologie.

Les avantages des prétraitements des substrats (modifiant les propriétés physiques et chimiques) associés à la digestion anaérobie ont été revus et comprennent notamment : la réduction des matières solides particulaires, l'inactivation et la réduction des agents pathogènes, la réduction de l'énergie consommée dans le chauffage pendant la DA et la récupération de plus d'énergie (méthane).

Les méthodes de prétraitement dans la digestion anaérobie sont de types physiques, chimiques et biologiques. Les types physiques comprennent les prétraitements mécaniques (ultrasons, broyeur à boulets mécanique, homogénéisation à haute pression), thermiques. Les types chimiques englobent l'alcalin, l'oxydation, le prétraitement par ozone et hydrolyse acide), ou combinés (thermochimiques ou thermo-oxydation) sont très utilisés.

Lorsque le prétraitement par voie physique, chimique ou biologique ne donne pas de résultats efficaces, le prétraitement combiné peut être recommandé (physico-chimique, chimique-biologique, etc.). Certains auteurs ont trouvé des prétraitements efficaces pour améliorer la biodégradabilité des substrats mais avec des résultats qui ne sont pas entièrement favorables à l'augmentation de la production de biogaz et d'autres ont trouvé que les prétraitements étaient efficaces pour augmenter les niveaux de méthane dans le biogaz.

En plus des effets positifs des prétraitements sur la nature du substrat, les composés toxiques et inhibiteurs sont également influencés à travers leur élimination partielle jusqu'au niveau acceptable où leur présence deviendrait bénéfique pour la croissance des microorganismes.

Chapitre II : La Digestion Anaérobie

Références

- [1] Bong CPC, Lee CT, Ho WS, et al. Mini-review on substrate & inoculum loadings for anaerobic co-digestion of food waste. *Chem. Eng. Trans.* 2017;56:499–504.
- [2] McCarty PL. The development of anaerobic treatment and its future. *Water Sci. Technol.* 2001;44:149–156.
- [3] Khalid A, Arshad M, Anjum M, et al. The anaerobic digestion of solid organic waste. *Waste Manag.* 2011;31:1737–1744.
- [4] Kerroum Derbal. Digestion anaérobie des déchets solides mélangés avec les boues de station d'épuration. Université Mentouri Constantine; 2009.
- [5] Clive alan jackson-moss. An investigation into the use of anaerobic digestion for the treatment of tannery wastewaters. *J. Enterp. Resour.* Rhodes University; 1990.
- [6] Books FM, Us J. Handbook of environmental engineering, Biological Treatment Processes. Humana Pre. K.Wang, LawrenceNorman C. Pereira Y-TH, editor. 2009.
- [7] Cresson R. Etude du démarrage de procédés intensifs de méthanisation. Impact des conditions hydrodynamiques et de la stratégie de montée en charge sur la formation et l'activité du biofilm. Université Montpellier II; 2006.
- [8] Bougrier C. Optimisation du procédé de méthanisation par mise en place d'un co-traitement physico-chimique : Application au gisement de biogaz représenté par les boues d'épuration des eaux usées. *Filtration.* Université Montpellier II; 2005.
- [9] Moletta R. Technologies du traitement des effluents par méthanisation. *Moletta-Methanisation.Fr.* 2002;1–20.
- [10] I DCS, McCarty PL. The effect of thermal pretreatment on the anaerobic biodegradability and toxicity of waste activated sludge. *Water Res.* 1984;18:1343–1353.
- [11] João Alberto Lima Amarante. Biométhanisation des déchets putrescibles municipaux – Technologies disponibles et enjeux pour le Québec. Université de Sherbrooke, 2010.
- [12] Stronach SM, Rudd T, Lester JN. Anaerobic digestion processes in industrial wastewater treatment. *Biotechnol. Monogr.* 1986.
- [13] Ostrem K. Greening waste: anaerobic digestion for treating the organic fraction of municipal solid waste. *Dep. Earth Environ. Eng. Fu Found. Sch. Eng. Appl. Sci.* Columbia Univ. 2004.
- [14] Raposo F, Fernández-Cegré V, de la Rubia MA, et al. Biochemical methane potential (BMP) of solid organic substrates: Evaluation of anaerobic biodegradability using data from an international interlaboratory study. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2011;86:1088–1098.
- [15] Kafle GK, Chen L. Comparison on batch anaerobic digestion of five different livestock manures and prediction of biochemical methane potential (BMP) using different statistical models. *Waste Manag.* 2016;48:492–502.
- [16] Maxime Rouez. Dégradation anaérobie de déchets solides : caractérisation, facteurs d'influence et modélisations. Ecole doctorale de chimie de Lyon; 2008.
- [17] Kwietniewska E, Tys J. Process characteristics, inhibition factors and methane yields of anaerobic digestion process, with particular focus on microalgal biomass fermentation. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2014;34:491–500.

Chapitre II : La Digestion Anaérobie

- [18] Appels L, Assche A Van, Willems K, et al. Peracetic acid oxidation as an alternative pre-treatment for the anaerobic digestion of waste activated sludge. *Bioresour. Technol.*
- [19] Chen Y, Cheng JJ, Creamer KS. Inhibition of anaerobic digestion process: A review. *Bioresour. Technol.* 2008;99:4044–4064.
- [20] Anwar N, Wang W, Zhang J, et al. Effect of sodium salt on anaerobic digestion of kitchen waste. *Water Sci. Technol.* 2016;73:1865–1871.
- [21] Xiao Y, Roberts DJ. A review of anaerobic treatment of saline wastewater. *Environ. Technol.* 2010;31:1025–1043.
- [22] Yenigün O, Demirel B. Ammonia inhibition in anaerobic digestion: A review. *Process Biochem.* 2013;48:901–911.
- [23] Hilton BL, Oleszkiewicz J a. Sulfide Induced Inhibition of Anaerobic Digestion. *J. Environ. Eng.* 1988;114:1377–1391.
- [24] Sarioglu M, Akkoyun S, Bishin T. Inhibition Effects of Heavy Metals on Anaerobic Sludge. 11th Int. Conf. Environ. Sci. Technol. Chania, Crete, Greece, 3 – 5 Sept. 2009.
- [25] Yu HQ, Fang HHP. Inhibition by chromium and cadmium of anaerobic acidogenesis. *Water Sci. Technol.* 2001;43:267–274.
- [26] Ogata Y, Ishigaki T, Nakagawa M, et al. Effect of increasing salinity on biogas production in waste landfills with leachate recirculation: A lab-scale model study. *Biotechnol. Reports* 2016;10:111–116.
- [27] Melbinger NR, Donnellon J. Toxic Effects of Ammonia Nitrogen in High-Rate Digestion. *J. WPCF.* 1971;43:1659–1670.
- [28] Choi E, Rim JM. Competition and inhibition of sulfate reducers and methane producers in anaerobic treatment. *Water Sci. Technol.* 1991;23:1259–1264.
- [29] Yamaguchi T, Harada H, Hisano T, et al. Process behavior of UASB reactor treating a wastewater containing high strength sulfate. *Water Res.* 1999;33:3182–3190.
- [30] Khanal SK, Huang J-C. Anaerobic Treatment of High Sulfate Wastewater with Oxygenation to Control Sulfide Toxicity. *J. Environ. Eng.* 2003;129:1104–1111.
- [31] Vijayaraghavan K, Murthy DVS. Effect of toxic substances in anaerobic treatment of tannery wastewaters. *Bioprocess Eng.* 1997;16:151–155.
- [32] Wiemann M, Schenk H, Hegemann W. Anaerobic treatment of tannery wastewater with simultaneous sulphide elimination. *Water Res.* 1998;32:774–780.
- [33] Rajesh Banu J, Kaliappan S. Treatment of tannery wastewater using hybrid upflow anaerobic sludge blanket reactor. *J. Environ. Eng. Sci.* 2007;6:415–421.
- [34] Schenk H, Wiemann M, Hegemann W. Improvement of anaerobic treatment of tannery beamhouse wastewater by an integrated sulphide elimination process. *Water Sci. Technol.* 1999. p. 245–252.
- [35] Gikas P, Romanos P. Effects of tri-valent (Cr(III)) and hexa-valent (Cr(VI)) chromium on the growth of activated sludge. *J. Hazard. Mater.* 2006;133:212–217.
- [36] Altaş L. Inhibitory effect of heavy metals on methane-producing anaerobic granular sludge. *J. Hazard. Mater.* 2009;162:1551–1556.
- [37] Cirne DG, Paloumet X, Björnsson L, et al. Anaerobic digestion of lipid-rich waste- Effects of lipid concentration. *Renew. Energy.* 2007;32:965–975.

Chapitre II : La Digestion Anaérobie

- [38] Zupančič GD, Jemec A. Anaerobic digestion of tannery waste: Semi-continuous and anaerobic sequencing batch reactor processes. *Bioresour. Technol.* 2010;101:26–33.
- [39] Zulkepli NE, Muis ZA, Mahmood NAN, et al. Cost benefit analysis of composting and anaerobic digestion in a community: A review. *Chem. Eng. Trans.* 2017;56:1777–1782.
- [40] Mottet A. Recherche d'indicateurs de biodégradabilité anaérobie et modélisation de la digestion anaérobie thermophile : Application aux boues secondaires d'épuration non traitées et prétraitées thermiquement. Université Montpellier II; 2009.
- [41] Pucker J, Jungmeier G, Siegl S, et al. Anaerobic digestion of agricultural and other substrates--implications for greenhouse gas emissions. *Animal.* 2013;7.2:283–291.
- [42] Al-mashhadani MKH, Wilkinson SJ, Zimmerman WB. Enhancement of biogas production from digested sludge with removal of H₂S using airlift bioreactor. 2012.
- [43] Soutenu BA. Optimisation de l'utilisation du biogaz des méthaniseurs Présenté. Ecole des mines de Nanntes; 2011.
- [44] Lefebvre O, Vasudevan N, Torrijos M, et al. Anaerobic digestion of tannery soak liquor with an aerobic post-treatment. *Water Res.* 2006;40:1492–1500.
- [45] Montgomery L, Bochmann G. Pretreatment of feedstock for enhanced biogas production. *IEA Bioenergy.* 2014.
- [46] Ariunbaatar J, Panico A, Esposito G, et al. Pretreatment methods to enhance anaerobic digestion of organic solid waste. *Appl. Energy.* 2014;123:143–156.
- [47] Fang S, Ping L, Yang Z, et al. A review of different pretreatment techniques for enhancing biogas production. *ICMREE2011 - Proc. 2011 Int. Conf. Mater. Renew. Energy Environ.* 2011;1:263–266.
- [48] Aydın B, Civelekoğlu G. Effects of Ultrasonic Treatment on the Waste Activated Sludge Ultrasonik Arıtmanın Atık Aktif Çamur Üzerine Etkileri. *J. Eng. Sci. Des.* 2010;1:28–32.
- [49] Forster-Carneiro T, Isaac R, Pérez M, et al. Anaerobic Digestion: Pretreatments of Substrates. *Biogas Prod. Pretreat. Methods Anaerob. Dig.* 2012;1:1–25.
- [50] Sri Bala Kameswari K, Chitra Kalyanaraman, Thanasekaran K. Effect of ozonation and ultrasonication pretreatment processes on co-digestion of tannery solid wastes. *Clean Technol. Environ. Policy.* 2011;13:517–525.
- [51] Priyadarshini R, Vaishnavi L, Murugan D, et al. Kinetic studies on anaerobic co-digestion of ultrasonic disintegrated feed and biomass and its effect substantiated by microcalorimetry. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 2015;12:3029–3038.
- [52] Salsabil MR, Laurent J, Casellas M, et al. Techno-economic evaluation of thermal treatment, ozonation and sonication for the reduction of wastewater biomass volume before aerobic or anaerobic digestion. *J. Hazard. Mater.* 2010;174:323–333.
- [53] Borges ESM, Chernicharo C a. L. Effect of Thermal treatment of Anaerobic Sludge on The Bioavailability and Biodegradability Characteristics of The Organic Fraction. *Brazilian J. Chem. Eng.* 2009;26:469–480.
- [54] Mottet A, Steyer JP, Déléris S, et al. Kinetics of thermophilic batch anaerobic digestion of thermal hydrolysed waste activated sludge. *Biochem. Eng. J.* 2009;46:169–175.
- [55] Ruffino B, Campo G, Genon G, et al. Improvement of anaerobic digestion of sewage

Chapitre II : La Digestion Anaérobie

- sludge in a wastewater treatment plant by means of mechanical and thermal pre-treatments: Performance, energy and economical assessment. *Bioresour. Technol.* 2015;175:298–308.
- [56] Rafique R, Poulsen TG, Nizami AS, et al. Effect of thermal, chemical and thermo-chemical pre-treatments to enhance methane production. *Energy.* 2010;35:4556–4561.
- [57] Li YY, Noike T. Upgrading of Anaerobic Digestion of Waste Activated Sludge by Thermal Pretreatment. *Water Sci. Technol.* 1992;26:857– 866.
- [58] Ferrer I, Ponsá S, Vázquez F, et al. Increasing biogas production by thermal (70 °C) sludge pre-treatment prior to thermophilic anaerobic digestion. *Biochem. Eng. J.* 2008;42:186–192.
- [59] Ariunbaatar J, Panico A, Yeh DH, et al. Enhanced mesophilic anaerobic digestion of food waste by thermal pretreatment: Substrate versus digestate heating. *Waste Manag.* 2015;46:176–181.
- [60] Valo A, Carrère H, Delgenès JP. Thermal, chemical and thermo-chemical pre-treatment of waste activated sludge for anaerobic digestion. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2004;79:1197–1203.
- [61] Bougrier C, Delgenès JP, Carrère H. Impacts of thermal pre-treatments on the semi-continuous anaerobic digestion of waste activated sludge. *Biochem. Eng. J.* 2007;34:20–27.
- [62] Bougrier C, Carrère H, Loisel D, et al. Combination of Thermal Treatments and Anaerobic Digestion to Reduce Sewage Sludge Quantity and Improve Biogas Yield. *Process Saf. Environ. Prot.* 2006;84:280–284.
- [63] Pontoni L, D’Antonio G, Esposito G, et al. Thermal pretreatment of olive mill wastewater for efficient methane production: Control of aromatic substances degradation by monitoring cyclohexane carboxylic acid. *Environ. Technol.* 2015;36:1785–1794.
- [64] Bougrier C, Delgenès JP, Carrère H. Effects of thermal treatments on five different waste activated sludge samples solubilisation, physical properties and anaerobic digestion. *Chem. Eng. J.* 2008;139:236–244.
- [65] Aboulfoth A, El Gohary EH, El Monayeri OD. Effect of Thermal Pretreatment on the Solubilization of Organic Matters in a Mixture of Primary and Waste Activated Sludge. *J. Urban Environ. Eng.* 2015;9:82–88.
- [66] Appels L, Degrève J, Van der Bruggen B, et al. Influence of low temperature thermal pre-treatment on sludge solubilisation, heavy metal release and anaerobic digestion. *Bioresour. Technol.* 2010;101:5743–5748.
- [67] Xu J, Yuan H, Lin J, et al. Evaluation of thermal, thermal-alkaline, alkaline and electrochemical pretreatments on sludge to enhance anaerobic biogas production. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 2014;45:2531–2536.
- [68] Apul OG. *Municipal Sludge Minimization: Evaluation of Ultrasonic and Acidic Pretreatment Methods and Their Subsequent Effects on Anaerobic Digestion.* Middle east technical University; 2009.
- [69] Kim TH, Lee SR, Nam YK, et al. Disintegration of excess activated sludge by hydrogen peroxide oxidation. *Desalination.* 2009;246:275–284.

Chapitre II : La Digestion Anaérobie

- [70] Stasinakis S. Use of selected advanced oxidation processes (AOPs) for wastewater treatment--A mini review. *Glob. Nest J.* 2008;10:376–385.
- [71] Gogate PR, Pandit AB. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: Oxidation technologies at ambient conditions. *Adv. Environ. Res.* 2004. p. 501–551.
- [72] Navia R, Soto M, Vidal G, et al. Alkaline pretreatment of kraft mill sludge to improve its anaerobic digestion. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 2002;69:869–876.
- [73] Li H, Li C, Liu W, et al. Optimized alkaline pretreatment of sludge before anaerobic digestion. *Bioresour. Technol.* 2012;123:189–194.
- [74] Menon A, Ren F, Wang JY, et al. Effect of pretreatment techniques on food waste solubilization and biogas production during thermophilic batch anaerobic digestion. *J. Mater. Cycles Waste Manag.* 2016;18:222–230.
- [75] Shao L, Wang X, Xu H, et al. Enhanced anaerobic digestion and sludge dewaterability by alkaline pretreatment and its mechanism. *J. Environ. Sci.* 2012;24:1731–1738.
- [76] Feki E, Khoufi S, Loukil S, et al. Improvement of anaerobic digestion of waste-activated sludge by using H₂O₂ oxidation, electrolysis, electro-oxidation and thermo-alkaline pretreatments. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2015;22:14717–14726.
- [77] Kameswari KSB, Kalyanaraman C, Thanasekaran K. Evaluation of various pretreatment processes on tannery sludge for enhancement of soluble chemical oxygen demand. *Clean Technol. Environ. Policy.* 2014;16:369–376.
- [78] Rivero JAC, Madhavan N, Suidan MT, et al. Oxidative Co-Treatment Using Hydrogen Peroxide with Anaerobic Digestion of Excess Municipal Sludge. *Water Environ. Res.* 2006;78:691–700.
- [79] Goel R, Takutomi T, Yasui H. Anaerobic digestion of excess activated sludge with ozone pretreatment. *Water Sci. Technol.* 2003;47:207–214.
- [80] Cesaro A, Belgiorno V. Sonolysis and ozonation as pretreatment for anaerobic digestion of solid organic waste. *Ultrason. Sonochem.* 2013;20:931–936.
- [81] Panyaping K, Khiewwijit R, Wongpankamol P. Enhanced biogas production potential of microalgae and swine wastewater using co-digestion and alkaline pretreatment. *Water Sci. Technol.* 2018;wst2018077.
- [82] López Torres M, Espinosa Llorens M d C. Effect of alkaline pretreatment on anaerobic digestion of solid wastes. *Waste Manag.* 2008;28:2229–2234.
- [83] Guo H, Du L, Liang J, et al. Influence of Alkaline-Thermal Pretreatment on High-Solids Anaerobic Digestion of Dewatered Activated Sludge. *BioResources.* 2017;12:195–210.
- [84] Jih-Gaw L, Chang CN, Chang SC. Enhancement of anaerobic digestion of waste activated sludge by alkaline solubilization. *Bioresour. Technol.* 1997;62:85–90.
- [85] Mancini G, Papirio S, Lens PNL, et al. Increased biogas production from wheat straw by chemical pretreatments. *Renew. Energy.* 2018;119:608–614.
- [86] Beszédes S, Kertész S, László Z, et al. Biogas production of ozone and / or microwave-pretreated canned maize production sludges. *IOA Conf. Exhib. Valencia, Spain; 2007.*
- [87] Song Z, Yang G, Guo Y, et al. Comparison of two chemical pretreatments of rice straw for biogas production by anaerobic digestion. *BioResources.* 2012;7:3223–3236.
- [88] Weemaes M, Grootaerd H, Simoens F, et al. Anaerobic digestion of ozonized biosolids.

Chapitre II : La Digestion Anaérobie

- Water Res. 2000;34:2330–2336.
- [89] Shahriari H, Warith M, Hamoda M, et al. Anaerobic digestion of organic fraction of municipal solid waste combining two pretreatment modalities, high temperature microwave and hydrogen peroxide. *Waste Manag.* 2012;32:41–52.
- [90] Yi H, Han Y, Zhuo Y. Effect of Combined Pretreatment of Waste Activated Sludge for Anaerobic Digestion Process. *Procedia Environ. Sci.* 2013;18:716–721.
- [91] Yeneneh AM, Kayaalp A, Sen TK, et al. Effect of microwave and combined microwave-ultrasonic pretreatment on anaerobic digestion of mixed real sludge. *J. Environ. Chem. Eng.* 2015;3:2514–2521.
- [92] Ware A, Power N. Modelling methane production kinetics of complex poultry slaughterhouse wastes using sigmoidal growth functions. *Renew. Energy* 2017;104:50–59.
- [93] Zwietering MH, Jongenburger I, Rombouts FM, et al. Modeling of the bacterial growth curve. *Appl. Envir. Microbiol.* 1990;56:1875–1881.
- [94] Budiyo, Widiya IN, Johari S, et al. The Kinetic of Biogas Production Rate from Cattle Manure in Batch Mode. *Int. J. Chem. Biomol. Eng.* 2010;3:39–45.
- [95] Parameswaran P, Rittmann BE. Feasibility of anaerobic co-digestion of pig waste and paper sludge. *Bioresour. Technol.* 2012;124:163–168.
- [96] Beuvink JM, Kogut J. Modeling gas production kinetics of grass silages incubated with buffered ruminal fluid. *J. Anim. Sci.* 1993;71:1041–1046.
- [97] Boulanger A, Pinet E, Bouix M, et al. Effect of inoculum to substrate ratio (I/S) on municipal solid waste anaerobic degradation kinetics and potential. *Waste Manag.* 2012;32:2258–2265.
- [98] Gibson A, Bratchell N, Roberts T. The effect of sodium chloride and temperature on the rate and extent of growth of clostridium botulinum type A in pasteurized pork slurry. *J. Appl. Bacteriol.* 1987;62:479–490.
- [99] Donoso-Bravo A, Pérez-Elvira SI, Fdz-Polanco F. Application of simplified models for anaerobic biodegradability tests. Evaluation of pre-treatment processes. *Chem. Eng. J.* 2010;160:607–614.
- [100] Fan Y, Wang Y, Qian PY, et al. Optimization of phthalic acid batch biodegradation and the use of modified Richards model for modelling degradation. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 2004;53:57–63.

Chapitre III Méthodes et matériels

Cette recherche expérimentale considère la détermination des conditions optimales correspondant au rendement maximal en termes de production de biogaz de la digestion anaérobie des eaux usées de tannerie. Ces dernières étaient mélangées aux boues secondaires, dans un réacteur batch, issues d'une station d'épuration municipale et adaptées au préalable aux conditions anaérobies.

Différentes parties de cette étude ont été réalisées successivement au laboratoire de l'Ingénierie des procédés de l'environnement (LIPE) de l'Université de Constantine 3, au Department of Civil engineering, Istanbul Technical University, Turkey et au Dipartimento di Ingegneria Civile, Edile e Ambientale Università degli studi di Napoli Federico II, ITALIA

III.1. Origine et caractérisation du substrat

Les substrats utilisés étaient des eaux usées de tannerie issues de deux différentes usines, la première à Batna pour les expériences réalisées au LIPE, et au laboratoire de l'université d'Istanbul, Turquie, et la deuxième à Solofra pour les expériences réalisées en Italie.

Les échantillons prélevés de l'unité Mégisserie Aurassienne «SPA-MEGA», située à Batna en Algérie sont issus du collecteur principal rassemblant les eaux usées industrielles des deux principales chaînes de traitement de peaux.

La deuxième tannerie considérée est la « Tannery DMD » située à Solofra, en Italie. Elle produit des cuirs, à partir des peaux d'ovins et de caprins de haute qualité, destinés à la fabrication des chaussures, de la maroquinerie personnalisée et des vêtements.

Les eaux usées générées par cette tannerie se composent d'un mélange des deux rejets issus des deux principales chaînes de traitement des peaux. Le premier provient de l'opération de pré-tannage qui comporte plusieurs étapes dont (le trempage, l'épilage, le chaulage, etc.), et le second de l'opération de tannage dont le tannage au chrome suivi de la teinture.

L'eau usée utilisée dans les expériences est obtenue en mélangeant des volumes égaux des deux rejets précédemment mentionnés, ce qui donne une proportion de 50:50 en volume (v / v). Le mélange résultant a été stocké à 4 °C dans le réfrigérateur avant utilisation ultérieure. Les caractéristiques des eaux usées brutes sont indiquées dans le tableau 1, en considérant les intervalles de valeurs obtenues pour chaque paramètre durant cette recherche.

III.2. Origine de l'inoculum

Des boues activées secondaires provenant de la ligne de retour des boues des stations d'épurations municipales, ont été utilisées pour préparer l'inoculum. En effet, les échantillons de boues ont été soumis à des périodes de famine de 15 à 30 jours avant le démarrage des expériences. La pré-incubation était accomplie dans des réacteurs batch étanches à l'air, afin de garantir l'avènement des conditions anaérobies, à une température de 35 ± 2 °C afin de s'assurer

Chapitre III : Méthodes et Matériels

de l'adaptation des microorganismes aux conditions mésophiles. De plus, cette opération a été nécessaire afin de dégrader complètement la matière organique biodégradable résiduelle présente dans les boues. [1]

Tableau 1 : Caractéristiques types des substrats et des inocula utilisés dans cette étude

Paramètres	Unité	Substrat	Inoculum
pH	-	3.23-7.90	7.24-7.50
TS	mg/L	11550.01-21460.01	34390-19465
TVS	mg/L	5126.66-5860.01	11065-18630
DCOt	mg/L	17709.66-23718.67	26429.60- 27946.11
DCOs	mg/L	20612.50-7401.50	6841.32-7725.958
SO ₄ ²⁻	mg/L	1078.01-1309.5	18.47-18.25
Cl ⁻	mg/L	4045.80-4299.10	25.05-25.10
S ²⁻	mg/L	284.01-380.20	-
Total Cr	mg/L	150.10-156.2	-
Lipides	g/kg	123.63-129.86	-
Protéines	mg/L	36410.38-36795.01	-

III.3. Méthodes d'analyses

Les différentes méthodes d'analyses utilisées dans cette étude expérimentale sont décrites ci-dessous :

III.3.1 Mesure du pH

La mesure du pH était réalisée par l'intermédiaire d'un pH-mètre (pH/ION, 340i, Allemagne)

III.3.2 Mesure de la conductivité

La conductivité était mesurée par un appareil de conductivité mètre (MultiLine P4, WTW 82362 Weilheim, Allemagne)

III.3.3 Les solides (TS) et les solides volatiles totaux (TVS)

La détermination des différentes fractions de la matière solide était réalisée par pesée et par séchage des échantillons, selon une méthode normalisée de l'APHA Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater - 20th Edition. Méthode 2540. L'écart-type de mesure est de l'ordre de 6,0 mg/ L pour les solides totaux [2].

La détermination des TS a été réalisée sur des échantillons en dupliqué pour plus de fiabilité des résultats. Un échantillon bien mélangé d'un volume de 10 ml est versé dans un creuset en porcelaine d'un poids connu, préalablement nettoyé et séché. Dans une étuve à 105 ° C, l'échantillon est placé pour sécher pendant 24 heures, après refroidissement dans un dessiccateur, le creuset est pesé. La différence de masse correspond donc à la totalité des solides contenus dans l'échantillon. La mesure est alors exprimée en mg / L.

Le creuset est ensuite mis dans le four à 550°C pendant 2 heures. Après refroidissement, il est de nouveau pesé, la perte de poids dans cette étape, constitue la matière volatile totale contenue dans les solides de l'échantillon exprimée en mg/L.

III.3.4 Détermination de la demande chimique en oxygène (DCO soluble et Totale)

III.3.4.1 Détermination de la DCO totale

Les mesures de la demande chimique en oxygène (DCO) sont réalisées sur les eaux usées de tannerie mélangées à l'inoculum, selon une méthode normalisée.

La demande chimique en oxygène (DCO) est la mesure de la quantité de matière oxydable contenue dans un échantillon, celle-ci est oxydée dans une éprouvette fermée en présence d'une quantité connue de dichromate de potassium en milieu chauffé et fortement acide.

La consommation d'oxygène par l'échantillon provoque un changement de couleur dont l'absorbance est proportionnelle à la quantité de dichromate de potassium réduit et se mesure en équivalent d'oxygène. L'analyse était réalisée en duplicat; dans un tube de digestion, la matière organique présente dans un échantillon dilué, bien mélangé, est complètement oxydée par le dichromate de potassium $K_2Cr_2O_7$, introduit en excès, dans un milieu acide (H_2SO_4), en présence d'un catalyseur Ag_2SO_4 et de $HgSO_4$ pour éviter l'interférence des chlorures. Après deux heures de chauffage à 148°C, et refroidissement, la DCO est déterminée par spectrophotométrie (photolab 6600 UV-VIS) à une longueur d'onde de 600nm.

La méthode est décrite par l'APHA Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater - 20th Edition. Méthode 5220 C [2], la courbe d'étalonnage est représentée dans l'annexe I

III.3.4.2 Détermination de la DCO soluble

La détermination de la demande chimique en oxygène soluble (DCOs) suit les mêmes étapes que celles de la demande chimique en oxygène totale, juste que l'échantillon est centrifugé à 4500 tour/min pendant 15 minutes, et filtré par un filtre 0.45 μm , en suite le surnageant est utilisé pour la détermination de la DCO soluble, en suivant les mêmes étapes précédentes.

III.3.5 Dosage du phosphore total

Avant de réaliser l'analyse du phosphore total, il faut s'assurer que le pH de l'échantillon est entre 2 et 7 et l'ajusté si nécessaire. Ensuite, il faut mélanger 20 mL de l'échantillon avec 1 mL d'acide ascorbique, après agitation 4 mL de la solution du réactif combiné (solution d'acide sulfurique + solution de tartrate double d'antimoine et de potassium + solution de molybdate d'ammonium +eau déionisée) sont ajoutés.

Après le mélange de tous ces composés, il faut attendre 30 minutes pour la stabilisation de la coloration et effectuer les mesures au spectrophotomètre à la longueur d'onde de 700 ou 800 nm[3].

Se référer à la courbe d'étalonnage en annexe II, La courbe donne la teneur en phosphore, exprimée en milligrammes par litres.

III.3.6 Détermination de l'alcalinité

L'alcalinité (TA) et l'alcalinité totale (TAC) sont mesurées manuellement par ajout d'une solution titrée d'acide chlorhydrique de 0,1 mol/L en présence d'un pH-mètre pour le suivi de la variation du pH. Le volume V1 correspond au volume d'acide nécessaire pour atteindre la valeur de pH = 6. On ajoute ensuite un volume supplémentaire d'acide V2 jusqu'à atteindre la valeur de pH = 4. Le TA et le TAC sont calculés à partir de ces mesures. Les résultats sont exprimés en mg CaCO₃/L[3].

III.3.7 Dosage des sulfures S⁻²

Le dosage des sulfures est déterminé selon une méthode de titrage par une solution de thiosulfate de sodium (Na₂S₂O₃) ; un volume d'échantillon est mélangé avec une solution d'iode de 0.025 N et un volume de HCl de 6N, avec quelques gouttes d'une solution d'amidon, une couleur bleue est formée, le titrage avec Na₂S₂O₃ est appliqué jusqu'à la disparition de cette couleur, on estime que 1 mL de Na₂S₂O₃ de (0.025N) réagit avec 0.4 mg de S⁻² ; la concentration est exprimée en mg/L[2,3].

III.3.8 Dosage de l'azote ammoniacal

Pour la mesure de l'azote ammoniacal, la méthode Kjeldahl était appliquée. La concentration des ions NH₄⁺ est déterminée par distillation dans un appareil UDK 132 semi automatique distillation unit, VELP Scientifica, USA, et aussi un appareil Büchi 314, Allemagne.

Sur un papier, filtre wattman l'échantillon est filtré, le filtrat récupéré est mélangé avec une solution tampon (KH₂PO₄ et K₂HPO₄) et quelques gouttes de l'indicateur Toshiro, le tout est distillé pendant 4-5 minutes, le distillat est recueilli dans un erlenmeyer contenant de l'acide borique. Le mélange obtenu est alors titré par une solution de HCL, jusqu'au changement de la couleur verte en mauve, le volume titré est noté, la concentration est exprimée en mg/L[3]

III.3.9 Détermination des lipides

Les lipides sont insolubles dans l'eau et très solubles dans les solvants organiques, tel que l'éther éthylique. La plupart des méthodes de dosage des lipides exploitent ces propriétés physiques pour extraire les lipides des aliments dans le but de mesurer leur concentration.

5g d'une aliquote (un poids humide) sont homogénéisés (pendant 2 min avec un homogénéisateur polytron) avec 5ml de chloroforme et 5ml de méthanol. Ensuite 5 ml de chloroforme sont encore ajoutés et mélangés pendant 30 secondes, suivis par l'ajout de 5 ml d'eau distillée ainsi que l'homogénéisation, une autre fois, pendant 30 secondes, à la fin ce mélange est laissé pour la séparation des phases, le solvant inférieur est retiré et filtré sur un filtre wattman. Le filtrat est mis dans un tube propre où 5 ml de chloroforme sont ajoutés au culot restant et la phase aqueuse est homogénéisée une autre fois pour 2 minutes, le mélange est laissé se séparer dans un cylindre gradué et le volume de la couche inférieure de chloroforme est enregistrée.

Les lipides sont déterminés par gravimétrie en plaçant 0.5 ml d'aliquote de la couche du chloroforme dans un poêle en aluminium pré-pesé (3 poêles pour chaque échantillon), laisser les échantillons s'évaporer dans une hotte pendant la nuit, enregistrer les poids, puis convertir en pourcentage de lipides[4].

III.3.10 Dosage des protéines

Le dosage des protéines est effectué par la méthode colorimétrique de Lowry (Lowry et al., 1951) [5]. Cette méthode permet de quantifier les liaisons peptidiques. Cette méthode utilise une gamme d'étalonnage entre 20 et 100 mg/L, réalisée avec des solutions de sérum albumine bovine (SAB). Les étalons ainsi préparés et les échantillons subiront la même procédure de dosage. Un volume de 1 mL d'échantillon ou d'étalon, 3 mL d'une solution mélange (Composée de 50 mL de bicarbonate de sodium : Na_2CO_3 à 2 % préparée dans la soude NaOH à 0,1 N + 1 mL de solution de sulfate de cuivre CuSO_4 à 1 % et de tartrate double de sodium et de potassium $\text{C}_4\text{H}_4\text{KNaO}_6$) et 0,3 mL de réactif de Folin (solution commerciale diluée au demi) sont ensuite ajoutés.

En milieu alcalin, les protéines réagissent avec les ions Cu^{2+} : une complexation de ces ions avec les atomes d'azote contenus dans les liaisons peptidiques se forme, soit une réduction des ions Cu^{2+} en Cu^+ et une oxydation des acides aminés. Les ions formés réduisent ensuite les ions phosphotungstique/acide phosphomolybdique contenus dans le réactif de Folin. Le réactif de Folin ainsi réduit, donne une coloration bleue, dont l'intensité est proportionnelle à la concentration en protéines.

La réaction dure 2 h à l'obscurité. L'absorbance des échantillons est ensuite mesurée à 750 nm avec le spectrophotomètre mono-faisceau DV-640 (Beckman). Ce spectrophotomètre contient deux lampes : une lampe à deutérium qui permet de balayer les longueurs d'onde

Inférieures de 190 à 350 nm et une lampe à filament en tungstène qui permet de balayer les longueurs d'onde comprises entre 350 et 1100 nm. Le système dispersif est un monochromateur et le système de détection est une barrette de photodiodes. Ainsi, la concentration en protéines des échantillons est calculée après lecture de l'absorbance de la gamme étalon SAB de 20 à 100 mg/L. Les résultats seront donc exprimés en grammes par litre. En se rapportant à la courbe d'étalonnage dans l'annexe III.

III.3.11 Analyse du chrome

III.3.11.1 Chrome totale par absorption atomique

L'analyse du chrome total était effectuée par spectrophotométrie d'absorption atomique avec flamme (Spect AA. VARIAN, Australia), le principe est que l'échantillon doit être atomisé en premier (convertis à l'état atomique) en utilisant une température élevée. Ceci est accompli par l'introduction de l'échantillon liquide via un nébuliseur dans une haute flamme d'acétylène, ensuite l'élément atomisé absorbe la lumière diffusée par une lampe à cathode creuse (HCL) spéciale pour l'analyse du chrome, d'une longueur d'onde de 357,94 nm, l'élevant de l'état fondamental à un état excité. La quantité d'énergie lumineuse absorbée est proportionnelle au nombre d'atomes d'analysé dans le trajet de la lumière.

Pour la courbe d'étalonnage, une solution de chromate de potassium (K_2CrO_4) est utilisée (3,735 g dans de l'eau eau dé-ionisée et diluer à 1 litre avec de l'eau dé-ionisée), ensuite des

concentrations connues de chrome sont introduites dans le trajet de la lumière, pour avoir la courbe d'étalonnage en fonction de la concentration.[3]

III.3.11.2 Dosage du chrome hexavalent

L'analyse du Cr VI est effectuée par spectrométrie d'absorption moléculaire, un volume de l'échantillon est mélangé avec une solution d'acide de diphénylcarbazine, après agitation le chrome hexavalent réagit avec la diphénylcarbazine pour donner une coloration rouge violet. Ainsi, la concentration en Cr⁶⁺ des échantillons est calculée après lecture de l'absorbance au spectromètre à la longueur d'onde de 540 nm et tenir compte de la valeur lue pour le témoin. Se reporter à la courbe d'étalonnage (Annexe IV), qui est préparé par l'utilisation d'une solution fille de dichromate de potassium. [3]

III.3.11.3 Dosage du chrome trivalent

Le dosage du chrome trivalent est effectué par spectrophotométrie d'absorption moléculaire, un volume d'échantillon est mélangé avec 5 mL d'acide sulfurique H₂SO₄ (1N), après agitation et homogénéisation, l'échantillon est placé dans le spectrophotomètre pour la lecture de l'absorbance à une longueur d'onde de 440 nm, et tenir compte de la valeur lue pour le témoin. Voir la courbe d'étalonnage en (Annexe IV), elle était préparée par l'utilisation d'une solution fille de dichromate de potassium[3].

III.3.12 La composition du biogaz

La composition du biogaz est déterminée par chromatographie en phase gazeuse avec une (GC, Varian Star 3400, Australia). Cette chromatographe permet de mesurer cinq gaz : le CO₂, H₂, O₂, N₂ et le CH₄ ; il est équipé d'une colonne ShinCarbon ST 80/100 et d'un détecteur de conductivité thermique avec une température d'injection de 120 ° C. Le gaz vecteur utilisé est de l'argon (2,8 bar), opéré avec un débit de 20 ml / min à 50 ° C.

Le volume de biogaz était collecté en utilisant une seringue étanche aux gaz de 10 mL, ensuite injecté manuellement dans l'appareil.

III.3.13 L'analyse des Ions (Sulfates et chlorures) par chromatographie ionique

Cette méthode permet de séparer les constituants ioniques d'un mélange par le jeu des différences entre les constantes d'équilibre de ces corps lors de leur partage entre une phase mobile dans laquelle ils sont en solution et une phase stationnaire qui exerce sur eux un effet retardateur

L'appareil utilisé pour l'analyse des eaux usées de tannerie est de modèle Compact IC 761 Ω Metrohm (JASCO, Switzerland). Le module du suppresseur chimique est de composition : [H₂SO₄] = 20 mmol/l. La colonne de séparation pour anions est de type : METROSEP (L = 70 mm, DI = 3mm) avec une phase stationnaire constituée de particules d'alcool polyvinylique comportant à leur surface des groupes ammoniums quaternaires. On trouve aussi une boucle d'échantillon de 20 µl et la composition de l'éluant : [Na₂CO₃] = 3,2 10⁻³ mol/l, [NaHCO₃] = 10⁻³ mol/l avec un débit = 0.70 ml/min.

Un volume d'échantillon est injecté manuellement dans l'appareil, en utilisant une seringue de 100 µL, la lecture s'effectue après 20 minutes, la concentration en anions est obtenue soit par

Chapitre III : Méthodes et Matériels

mesure de la hauteur du pic soit par la surface du pic rapporté à la courbe d'étalonnage correspondante. Tenir compte des dilutions éventuelles de l'échantillon. Et les concentrations sont exprimées en mL.[3]

III.4 Traitement par la digestion anaérobie : Le test du potentiel biochimique en méthane (BMP test)

Le test de potentiel méthanogène ou BMP test (Biochemical Methane Potential), permet de déterminer la production maximale de biogaz d'un échantillon. Au cours de ce test, on mesure la vitesse de production de biogaz (cinétique de fermentation) et la composition en méthane et en dioxyde de carbone. [6]

Les tests de BMP étaient réalisés dans des bouteilles de différentes tailles (Bouteilles de sérum en verres de 250 et 500 mL avec des bouchons en caoutchouc épais et des joints en aluminium, des flacons de type Schott (Allemagne) De 1000 mL avec des bouchons hermétiques équipés d'un système composé de tubes capillaires et de valves utiles pour recueillir le biogaz comme montré dans la photo suivante).



Figure 1. Les différents BMP test utilisés durant les études

Dans un incubateur ou un bain marie à une température de 35 ± 2 °C, selon le protocole général suivant [7]: Différents volumes du substrat à tester ainsi qu'un volume fixe d'inoculum sont introduits dans les bouteilles. Chaque test est effectué en duplique, ceci permet une analyse statistique des données collectées et garanti la crédibilité des dosages.

À fin d'évaluer la production spécifique de l'inoculum en biogaz, deux BMP test « blanc » sont également effectués, pour quantifier le volume de biogaz produit par l'inoculum et le soustraire du volume total de biogaz produit par les substrats testés.

10 mL de la solution des micronutriments, et 10 mL de la solution des macronutriments sont ajoutés, elles sont nécessaires pour la croissance optimale des microorganismes anaérobies, et ainsi fournir les éléments nécessaires pour le métabolisme des microorganismes, sauf s'ils sont présents dans l'inoculum ou le substrat. Tableau 2 rapport la composition des deux solutions d'après la littérature [7–9].

Tableau2 : Composition nutritive du média [8]

Macronutriments	Concentration (g/l)	Micronutriments	Concentration (g/l)
NH ₄ Cl	1.40	FeCl ₃ .4H ₂ O	2.00
KH ₂ PO ₄	1.25	CaCl ₂ .6H ₂ O	2.00
MgSO ₄ .7H ₂ O	0.50	MnCl ₂	0.31
CaCl ₂	0.04	CuCl ₂	0.02
NO ₃ Na	2.00	ZnCl ₂	0.05
		H ₃ BO ₃	0.05
		NiCl ₂ .6H ₂ O	0.05
		EDTA	1.00
		HCl	1.00 ml

Pour arriver aux volumes réactionnels, l'eau distillée était ajoutée pour atteindre les volumes réactionnels finals. Le volume total de la bouteille se compose de deux phases : liquide et gazeuse, le volume gazeux est important pour laisser suffisamment d'espace de stockage au gaz produit. Le pH était ajusté à 7, par une solution de NaOH (1N) ou HCl (1N), pour tous les batch, afin d'avoir un milieu favorable à la croissance des bactéries méthanogènes.

Avant la fermeture des batch, un barbotage à l'azote est appliqué pendant 2 à 3 minutes, cette opération permet d'évacuer l'oxygène, et mettre en place les conditions anaérobies. Enfin, les réacteurs BMP ont été incubés dans le noir, à une température de 35±2 °C, et agités manuellement quotidiennement.

La production de biogaz était mesurée quotidiennement, deux méthodes ont été utilisées à cet effet. Elles sont présentées ci-dessous :

III.4. 1 Méthode par manomètre

La production en biogaz a été mesurée en utilisant un manomètre (Lutre 5 PM-9107 Taiwan), muni d'une aiguille stérile interchangeable, en l'introduisant à travers les bouchons téflon des bouteilles, la lecture de la pression partielle est affichée, et le volume du biogaz produit sera calculé selon la loi des gaz parfaits.

III.4.2 Méthode de déplacement de liquide

La méthode utilisée pour mesurer la production de biogaz dans les expériences était basée sur le déplacement volumique d'un liquide à l'aide de l'appareil qui est représenté dans la figure 2. L'appareil consiste en un tube en verre, d'un volume d'environ 1 litre, contenant une solution acidifiée (H₂SO₄, pH = 2) et salée (NaCl) à 10 % afin de minimiser la dissolution du dioxyde de carbone et que les autres gaz ne soient pas éliminés du biogaz mesuré ; comme décrit dans [2]

Le volume de biogaz est mesuré en plaçant le tuyau capillaire relié à l'appareil au tuyau capillaires attaché aux bouchons des bouteilles, après l'ouverture des valves des deux côtés, la pression accumulée dans l'espace libre de la bouteille causée par le biogaz produit (stocké) est libérée, ce qui cause le déplacement du biogaz à travers les tuyaux qui va à son tour déplacer le

Chapitre III : Méthodes et Matériels

niveau d'eau dans le tube gradué. Le volume d'eau déplacé est équivalent à la quantité de biogaz produite.

Le test est poursuivi jusqu'à l'arrêt de production de biogaz correspondant à l'obtention d'un plateau sur la courbe de production cumulée de biogaz.

La composition du biogaz était déterminée grâce à un prélèvement de 5 mL du ciel gazeux des batch, par des seringues étanche (gas-tight syringes), qui est ensuite injectée dans l'appareil de chromatographie gazeuse, cette analyse était effectuée 2 à 3 fois par semaine.



Figure 2. Techniques de mesure du biogaz par déplacement d'eau

Références

- [1] Maxime Rouez. Dégradation anaérobie de déchets solides : caractérisation , facteurs d ' influence et modélisations. Ecole doctorale de chimie de Lyon; 2008.
- [2] APHA/AWWA/WEF. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. Stand. Methods. 2012;541.
- [3] Rodier J, Legube B, Merlet N. Analyse de l'eau Rodier. 9ème édition. 2009. p. 1579.
- [4] Lu Y, Ludsin SA, Fanslow DL, et al. Comparison of three microquantity techniques for measuring total lipids in fish. Can. J. Fish. Aquat. Sci. [Internet]. 2008;65:2233–2241. Available from: <http://www.nrcresearchpress.com/doi/abs/10.1139/F08-135>.
- [5] MOTTET A. Recherche d'indicateurs de biodégradabilité anaérobie et modélisation de la digestion anaérobie thermophile : Application aux boues secondaires d'épuration non traitées et prétraitées thermiquement. UNIVERSITE MONTPELLIER II; 2009.
- [6] Gabrielle Hack CH. Détermination de la production de méthane d ' installations de digestion industrielles à partir de tests BMP en laboratoire. Lausanne; 2015.
- [7] Angelidaki I, Alves M, Bolzonella D, et al. Defining the biomethane potential (BMP) of solid organic wastes and energy crops: A proposed protocol for batch assays. Water Sci. Technol. 2009;59:927–934.
- [8] KHAN AW, TROTTIER TM, PATEL GB, et al. Nutrient Requirement for the Degradation of Cellulose to Methane by a Mixed Population of Anaerobes. J. Gen. Microbiol. [Internet]. 1979;112:365–372. Available from: <http://mic.microbiologyresearch.org/content/journal/micro/10.1099/00221287-112-2-365>.
- [9] Wood N. Pretreatment of Pulp Mill Wastewater Treatment Residues To Improve Their Anaerobic Digestion [Internet]. University of Toronto; 2008. Available from: <http://scholar.google.com/scholar?hl=en&btnG=Search&q=intitle:Pretreatment+of+pulp+mill+wastewater+treatment+residues+to+improve+their+anaerobic+digestion#0>.

Production potentielle de biogaz par digestion anaérobie des eaux usées de tannerie : effets de la concentration et de la température

IV.1.1 Introduction

L'impact environnemental de l'activité de tannerie est significatif. Comme la majeure partie de la transformation des peaux brutes en cuir se produit dans une phase aqueuse, il est évident que la principale charge de polluants se trouve dans les eaux usées[1]. Cette charge se compose principalement de lipides et de protéines de quantités appréciables pouvant être valorisées dans un traitement anaérobie, non seulement pour bénéficier d'une source d'énergie renouvelable (biogaz) mais aussi d'éliminer la pollution.

Cependant, la digestion anaérobie (DA) des déchets reste un processus complexe, difficilement maîtrisable industriellement et peu prévisible. Les performances de dégradation dépendent des conditions opératoires du digesteur mais aussi des caractéristiques de ces déchets. Ces derniers sont des facteurs importants jouant sur l'accessibilité des composés, en particulier lors de l'étape d'hydrolyse, ce qui va influencer sur leur biodégradabilité.

Plusieurs points étaient étudiés dans cette partie dans le but d'évaluer les performances de la digestion anaérobie à traiter les eaux usées de tannerie (EUT), ces objectives sont explicitement comme suit :

- Caractérisation générale des eaux usées de tannerie de l'usine Mégisserie Aurassienne «SPA-MEGA», située à Batna en Algérie ainsi que les boues servant d'inoculum.
- L'utilisation de la méthode de BMP test (Biochemical Methane Potential test) pour quantifier la production de biogaz par les EUT.
- Etudier la Co-digestion entre les eaux usées de tannerie et les boues secondaires d'une station d'épuration municipale.
- Etudier l'effet des deux conditions thermiques (mésophile 37°C et thermophile 55°C) sur les microorganismes.
- Le suivi de la biodégradation des différentes charges organiques de substrat.
- Evaluer le rendement de réduction et d'élimination de plusieurs paramètres de pollution par la DA: DCO, TS, TVS, pH, conductivité, TA et TAC, NH_4^+ , TP, Cr^{+6} et Cr^{+3} .

Chapitre IV Résultats et Discussions : Partie expérimentale 1

IV.1.2 Méthodes et matériels

IV.1.2.1 Origine du substrat

Dans cette étude, le substrat utilisé avait pour origine les eaux usées de tannerie de l'usine Mégisserie Aurassienne «SPA-MEGA» située à Batna, ALGERIE. Le processus de fabrication du cuir à MEGA / Batna est divisé en quatre sections, chacune consistant en un ensemble d'opérations : la section de la rivière, la section de tannage, la section de re-tannage et la section de teinture et finissage.

L'échantillonnage pour cette étude était pris des sections : rivière, tannage et retannage, car ce sont les plus grands consommateurs d'eau et de produits chimiques dans l'usine, et qui génèrent une importante pollution de l'eau.

IV.1.2.2 Origine de l'inoculum

Des boues secondaires (issues de la ligne de retour du décanteur secondaire) de la station d'épuration municipale de Constantine (Ibn Ziad) ont été utilisées comme inoculum dans cette étude. Celles-ci ont été soumises à une période de famine de 15 à 30 jours avant le démarrage des expériences. La pré-incubation a été effectuée dans des réacteurs batch, étanches à l'air pour établir les conditions anaérobies, aux deux conditions thermiques : mésophile de (35 ± 2 ° C) et thermophile (55 ± 2 °C) afin d'assurer l'adaptation des microorganismes à la température souhaitée. Cette opération était nécessaire afin d'assurer l'élimination de la matière organique biodégradable résiduelle présente initialement avec les boues secondaires. [2]

La composition des deux effluents est présentée dans le tableau 1

Tableau 1 : Composition du substrat et de l'inoculum

Paramètres	Unité	Inoculum	Substrat
pH	-	7.67±0.01	4.90±0.01
Conductivité	m mS/cm	-	16.54±2.75
TS	mg/L	54030±1087	16430±10
TVS	mg/L	25680±425	4110±5
TVS	%	47.53±0.39	25±0.5
TA	mg CaCO ₃ /L	36±3.60	100±10
TAC	mg CaCO ₃ /L	45±9.6	360±40
DCO	mg/L	8219.0±141	11301±309
NH ₄ ⁺	mg/L	430.03±18	120.60±5.01
TP	mg/L	22.79±1.70	7.85±0.62
Cr ³⁺	mg/L	-	255.63±36.18
Cr ⁶⁺	mg/L	-	85.0±16

Chapitre IV Résultats et Discussions : Partie expérimentale 1

IV.1.2.3 Essais des batch

Le test de potentiel méthanogène ou BMP test (Biochemical Methane Potential) est un outil très utilisé pour déterminer le potentiel d'un substrat organique à produire du bio-méthane. Le BMP test à plusieurs avantages et utilisations :

- 1) Déterminer le pourcentage ou la quantité de matières organiques présente dans une eau usée pouvant être convertie en méthane (CH₄) ;
- 2) Évaluer l'efficacité potentielle du processus anaérobie dans le traitement d'une eau usée spécifique,
- 3) Mesurer la matière organique résiduelle[3].

Les l'objectifs visés dans ce programme expérimental étaient d'évaluer :

- L'efficacité du processus de la digestion anaérobie sur la dégradation des charges organiques testés des EUT.
- L'effet de la température sur la production de biogaz
- La réduction des différents paramètres de pollution considérés.

Les tests de BMP ont été effectués dans des bouteilles de sérum en verre borosilicaté, d'un volume total de 500 ml, avec un volume fixe d'inoculum et différentes concentrations en DCO des eaux usées de tannerie ; selon la séquence expérimentale suivante : 1.5, 2.5, 3.5 et 4.5 g DCO/L. Le volume réactionnel était de 448 mL, donc pour compléter jusqu'à ce volume (448 mL), l'eau distillée était ajoutée selon la composition finale de chaque batch comme montré dans le tableau 2. Un blanc, constitué d'inoculum (boue) seul, était testé afin de déterminer le volume de biogaz produit par l'inoculum, ce qui permet de corriger les résultats de production nette de biogaz, en soustrayant la production du blanc de la production des différents échantillons.

Après le mélange des différents composants, le pH était mesuré et ajusté à 7, si nécessaire, pour s'assurer de la neutralité du milieu réactionnel, ce qui favorise l'établissement des conditions optimales pour les microorganismes méthanogènes.

Avant la fermeture des bouteilles, un barbotage à l'azote gazeux était appliqué afin d'éliminer l'oxygène de l'espace gazeux des batch et ainsi s'assurer de l'établissement des conditions anaérobies [4]. Ensuite les bouteilles étaient fermées avec des bouchons en caoutchouc, scellées avec des joints en aluminium et installées dans des incubateurs aux températures de 37°C ou 55°C en fonction des conditions souhaitées.

Le volume de biogaz produit était mesuré quotidiennement par la méthode de déplacement d'eau, en utilisant une solution acidifiée (H₂SO₄, pH = 2) et salée (NaCl) à 10 % afin de minimiser la dissolution du dioxyde de carbone et s'assurer que les autres gaz ne soient pas éliminés du biogaz mesuré comme décrit dans la littératures [5]. L'expérience était poursuivie jusqu'à observation d'une production de biogaz nulle.

Chapitre IV Résultats et Discussions : Partie expérimentale 1

Tableau 2 : Composition des batch

DCO (g/L)	R ₀ =0	R ₁ =1.5	R ₂ =2.5	R ₃ =3.5	R ₄ =4.5
Volume d'inoculum (mL)	50±1	50±1	50±1	50±1	50±1
Volume du substrat (mL)	0	132.74±0.74	221.24±0.24	309.73±0.73	398±1
Volume de l'eau distillée (mL)	398±1	265.26±0.26	176.76±0.76	88.27±0.27	0

IV.1.2.4 Les procédures d'analyse

Les compositions des effluents de tannerie et de l'inoculum étaient déterminées en considérant les paramètres mentionnés dans le tableau 1. Les procédures et les protocoles sont expliqués dans le chapitre III Méthodes et Matériels. Les analyses étaient effectuées au début et à la fin des expériences mais le biogaz était mesuré quotidiennement tout en calculant les rendements d'élimination respectifs des paramètres étudiés.

La production nette de biogaz et l'élimination des paramètres étudiés ont été calculées comme suit :

Production totale nette de biogaz (mL) = production totale de biogaz pour chaque charge organique considérée (mL) - production de biogaz du blanc (inoculum seul) (mL).

Eq. (1) peut être utilisée pour calculer le pourcentage d'élimination des paramètres de pollution considérés dans cette étude (TS, TVS, NH₄⁺ et PT) bien qu'elle est écrite dans le cas de la DCO.

$$\text{Efficacité d'élimination (\%)} = \frac{DCO_{Si} - \frac{(M_m \cdot DCO_{mf}) - (M_b \cdot DCO_{bf})}{M_s} DCO_{in}}{DCO_{Si}} \cdot 100 \quad (1) [6]$$

Où :

DCO_{si} : Concentration initiale substrat

DCO_{mf} : Concentration finale du mélange le substrat, l'eau et l'inoculum à la fin du test BMP.

DCO_{in} : Concentration initiale du mélange le substrat, l'eau et l'inoculum

DCO_{bf} : Concentration finale de la DCO de la biomasse (inoculum)

M_m : La masse du mélange.

M_b : La masse de la biomasse (inoculum).

M_s : La masse du substrat

IV.1.3 Résultats et discussion

IV.1.3.1 Effet des concentrations de la DCO sur la production de biogaz à la condition mésophile (37°C)

La figure 1 représente la variation du volume cumulé net de biogaz produit en fonction du temps pour les différentes concentrations de DCO des eaux usées de tannerie considérées, dans la condition mésophile (37°C) :

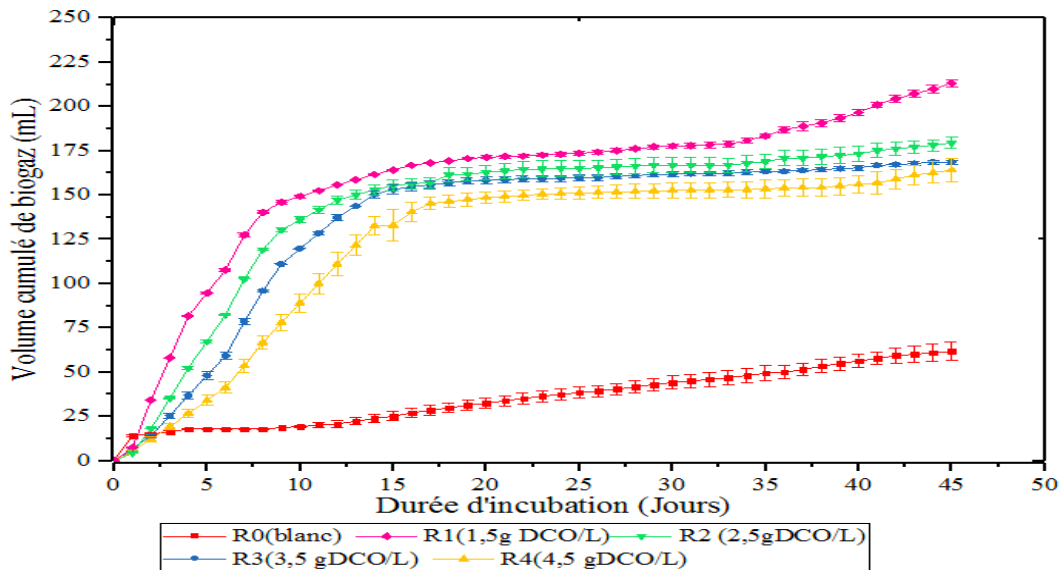


Figure1. La production cumulée de biogaz spécifique pour différentes concentrations de DCO en condition mésophile

La production de biogaz par les microorganismes était enregistrée dès les premiers jours d'incubation. Il peut être remarqué que La durée de la phase de latence/adaptation n'a pas dépassé les 2 jours pour tous les batch mais avec de faibles volumes de biogaz produits (lors du démarrage), en comparaison avec d'autres substrats plus faciles à dégrader, comme rapporté dans l'étude d'Adetoun et al [7]. En effet, les potentiels biochimiques de biogaz de différents déchets solides sont comparés dans les conditions mésophiles ($35 \pm 2^\circ\text{C}$). Il ressort que les fruits et les légumes donnent le meilleur résultat en termes de volume cumulé de biogaz suivis par les déchets de tannerie. Ceci est certainement dû au fait que les déchets de fruits et légumes sont facilement biodégradables en raison de leur forte teneur en humidité. De plus la présence d'inhibiteurs dans les rejets de tannerie limite la survie et l'activité des *Archées* productrices de méthane [7].

Bien que les phases de latences/adaptation (démarrage) soient presque similaires pour toutes les charges organiques considérées (autour de 2 jours), La différence est nette pour les phases de production exponentielles. La courbe R1, correspondant à une charge de 1.5 g DCO/L, de la figure 1 montre que la phase exponentielle est terminée après seulement 9 jours d'incubation, tandis que pour la courbe R4 la phase exponentielle a duré plus longtemps jusqu'à 19 jours. Ceci est peut être dû à l'accumulation des acides gras volatiles (AGV) pendant les premiers

Chapitre IV Résultats et Discussions : Partie expérimentale 1

jours ce qui prolonge le temps d'incubation. Raposo et al [8] ont étudié l'évaluation des paramètres de contrôle d'un BMP test pour le traitement du gâteau d'huile de tournesol. Les résultats ont montré que la charge organique la plus élevée a produit la plus forte concentration d'AGV totale ce qui a entraîné un arrêt presque complet de la production de méthane. D'après Kwietniewska et al [9] dans les premiers jours de la fermentation, l'ajout d'un grand volume de substrat peut provoquer un changement important dans l'environnement du digesteur et inhiber temporairement l'activité bactérienne. Cela arrive du fait que les bactéries de l'hydrolyse / l'acidification peuvent produire beaucoup d'acides gras volatils à cause de l'excès de substrat dans un peu de temps. En conséquence, il diminue le pH du digesteur et les bactéries formant le méthane ne seraient plus capables de convertir autant d'acides en méthane.

Après une durée d'incubation de 45 jours, les résultats montrent que le volume cumulé de biogaz varie inversement à la concentration en DCO du substrat. En effet, la production de biogaz maximale était de 213.2 mL correspondant à la courbe R1 avec une DCO de 1.5 g/L. Ensuite, les volumes étaient de 178.5 et 170.3 mL correspondants respectivement aux courbes R2 (2.5 g DCO/L) et à R3 (3.5 g DCO/L). Le plus faible volume généré était de 164.113 mL correspondant à la concentration de 4.5 g DCO/L avec la courbe R4 de la figure 1. Il faut souligner toutefois que l'échantillon R4 contient la plus forte charge organique parmi les échantillons testés avec le rapport I/S le plus faible. Altas [10] souligne que la concentration Cr du chrome (la concentration en Cr qui cause 50% de réduction dans la production du méthane des boues granulaires anaérobies) était de 27mg /L. Par conséquent, l'effet inhibiteur du Cr était plus marqué pour les échantillons contenant des charges organiques plus importantes correspondants à des volumes de substrats ajoutés plus élevés. Ceci explique pourquoi R1 a généré plus de biogaz malgré sa faible charge organique, par ailleurs le rapport I/S a une grande influence sur la production de biogaz comme il sera montré dans la partie expérimentale 2. Le calcul des rapports I/S pour les différents échantillons considérés avait donné les rapports I/S suivants (R1=2.41, R2=1.41, R3=1.00 et R4=0.78). Les échantillons R1 et R2 ont donné le plus de biogaz, si les résultats de la partie expérimentale 2 sont pris en compte le rapport I/S de 1.5 aurait donné le maximum de production de biogaz signifiant que le maximum serait entre R1 et R2.

IV.1.3.2 Caractérisations finales des effluents

L'évaluation du procédé anaérobie des eaux usées de tannerie après la fermentation, en termes d'élimination des TS, TVS et de la DCO sont montrés dans les figures 2 et 3 respectivement, pour les autres paramètres ils sont regroupés dans le tableau 3.

IV.1.3.2.1 Rendement de réduction des TS et TVS

Les résultats d'élimination des TS et TVS à la fin de la digestion pour tous les échantillons sont montrés dans la figure 2 :

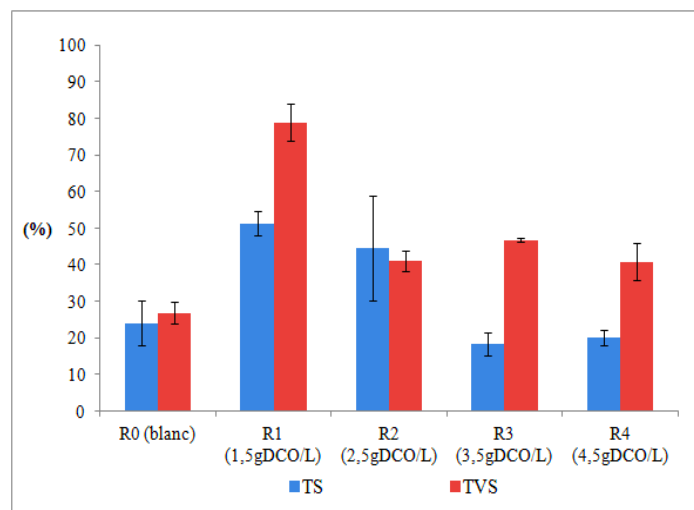


Figure 2. Pourcentage d'élimination des TS et TVS dans chaque batch en condition mésophile

La réduction des solides totaux et volatiles illustre l'efficacité de la dégradation biologique anaérobie par rapport aux solides. L'évolution des TS montre une réduction maximale de 51.25% pour une charge de 1.5 g DCO/L, ce pourcentage diminue avec l'augmentation de la charge organique des batch, le minimum était de 18.43% pour une charge de 3.5g DCO/L.

D'après la figure 2, le pourcentage de réduction des TVS varie de 78, 41, 46, et 40% pour les échantillons R1, R2, R3 et R4 respectivement. La tendance de ces résultats d'élimination est similaire à celle des volumes de biogaz produits. En effet, le volume le plus élevé était produit par R1 de même que la plus importante réduction des TVS.

IV.I.3.2.2 Rendement de réduction de la DCO

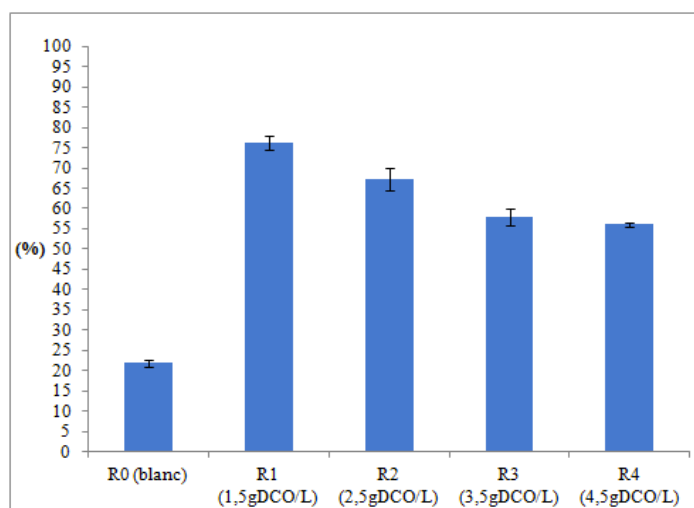


Figure 3. Rendement d'élimination de la DCO totale en condition mésophile

La DCO représente le paramètre le plus important pour l'évaluation de la pollution des eaux usées, en particulier pour les rejets industriels. La matière organique, dans ce test, est presque complètement oxydée, ceci rend ce test très approprié pour l'évaluation de l'efficacité de traitement de la digestion anaérobie [11]. La figure 3 représente le pourcentage d'élimination

Chapitre IV Résultats et Discussions : Partie expérimentale 1

de la DCO totale dans les batch après 45 jours d'incubation. La réduction en termes de DCO est remarquable, elle varie de 76.17, 67.25, 58,00 et 56.04% pour R1, R2, R3 et R4 respectivement. La tendance de ces résultats est compatible avec celle obtenue pour le biogaz produit et pour l'élimination des solides. En effet, R1 donne le volume maximal de biogaz produit et les meilleurs rendements d'élimination de la matière organique en termes de DCO.

Pour les échantillons R3 et R4 seulement la moitié de la charge organique du substrat a été dégradée. Ceci aurait pour cause la plus importante présence de chrome accompagnant les eaux usées de tannerie entre autres causes. Les microorganismes, dans ce cas, auraient certainement subis une inhibition. La présence de ce métal lourd avait un effet négatif sur la DA. Il est par conséquent préférable de considérer des prétraitements en amont de la DA pour améliorer ses performances.

IV.1.3.2.3 Rendement final des autres paramètres considérés

Les résultats des autres paramètres considérés sont regroupés dans le tableau 3, où il y a les valeurs finales du pH, conductivité, TA et TAC, et le rendement d'élimination exprimé en pourcentage de NH_4^+ , PT, Cr^{+6} et Cr^{+3} , pour chaque BMP test.

Tableau 3 : Caractéristiques finale et rendement d'élimination des composants dans la condition mésophile

BMP Test	R0 (blanc)	R1 (1.5gDCO/L)	R2 (2.5gDCO/L)	R3 (3.5gDCO/L)	R4 (4.5gDCO/L)
pH	7.07±0.12	7.81±0.03	7.82±0.08	8.00±0.01	8.0±0.02
Conductivité (mS/cm)	2.35±1.22	7.58±0.12	10.12±0.01	12.97±0.07	15.79±0.20
TA (mg CaCO_3 /L)	33.3±0.9	118.80±8.10	177.20±0.90	264.60±10.80	313.20±11.65
TAC (mg CaCO_3 /L)	50.4±3.60	187.2±1.80	255.60±9.00	322.20±0.90	394.20±5.40
NH_4^+ (%)	74.71±1.66	68.05±1.87	62.80±0.65	51.06±1.12	37.37±0.45
PT (%)	78.06±0.90	95.41±0.04	91.33±0.44	93.82±0.14	95.36±0.50
Cr^{+6} (%)	-	99.24±0.05	98.99±0.09	99.09±0.03	97.32±0.11
Cr^{+3} (%)	-	28.92±0.07	11.58±0.63	6.41±0.64	8.45±0.69

Le pH de tous les BMP tests était fixé à 7 au préalable des expériences de DA, en effet, il est recommandé d'avoir un pH dans l'intervalle de 6.5-7.5 pour le bon fonctionnement du procédé[4]. D'après les résultats du tableau 3, il y a une relative augmentation du pH à la fin des expériences, pour tous les batch, sauf pour le blanc (inoculum seul), jusqu'à la valeur de 8. Cette augmentation est liée au fait que les eaux usées de tannerie sont riches en protéines, leur dégradation par les microorganismes résulte en l'accumulation de l'ammoniac (NH_3) ce qui conduit à l'augmentation du pH, comme souligné également par Li et al [12] et González et al [13]. De plus à pH 8 et plus la forme NH_3 domine ce qui accentue son effet toxique sur les microorganismes. Cette augmentation est défavorable aux microorganismes méthanogènes, car un changement du pH du milieu cause une réduction dans la production du biogaz. Ce qui explique la faible production en biogaz pour les échantillons R4 et R3 où leur pH a augmenté jusqu'à 8, ce qui a contribué avec d'autres paramètres à inhiber le procédé de DA. Pour R1 et

Chapitre IV Résultats et Discussions : Partie expérimentale 1

R2 le changement n'était pas très loin du seuil de pH recommandé (7.5), donc l'inhibition du milieu n'était pas très importante.

L'alcalinité est la capacité d'une solution à neutraliser les acides, empêchant les variations de pH étant donné une concentration accrue d'acides. Par conséquent, il est directement lié au pH [14]. D'après Kanchinadham et al [15] pendant la dégradation des protéines, l'ammonium est libéré et forme du bicarbonate d'ammonium, ce qui entraîne une capacité tampon supplémentaire dans le réacteur. Ce qui explique l'augmentation de la concentration de l'alcalinité dans le milieu, et qui est remarqué dans le tableau 3, où l'alcalinité de tous les échantillons avait augmenté de 63.00 mg CaCO₃/L jusqu'à 394.20 mg CaCO₃/L enregistrée pour R4. Il faut noter que d'après l'analyse des eaux usées de tannerie dans cette étude, elles se caractérisent initialement par une faible alcalinité donc son augmentation était bénéfique, dans le sens où la stabilité du système est améliorée. Autrement, il serait nécessaire d'ajouter une source externe d'alcalinité pour augmenter sa capacité tampon et ainsi s'assurer du bon fonctionnement de la DA, sinon, le système de digestion serait instable et s'arrêterait même [16].

Le rendement de réduction de l'azote ammoniacal (NH₄⁺) dans les batch a diminué avec l'augmentation de la charge organique des EUT, en effet, avec une charge de 1.5g DCO/L l'élimination de NH₄⁺ était de 68.05% tandis qu'avec une charge de 4.5 g DCO/L 37.37% d'élimination de NH₄⁺ était enregistré. La forte charge des EUT a favorisé la formation de l'ammoniac ce qui explique l'augmentation du pH dans R4 et R3, car une grande partie de l'azote ammoniacal existe sous forme d'ammoniac libre à des pH élevés (pH 8,0-8,8) [17], ce qui a inhibé le processus de DA. Des études ont montré que l'inhibition est due à la présence d'ammoniac libre plutôt qu'à l'ion ammonium, avec une concentration en azote ammoniacal libre (FAN) de 150 mg / L l'inhibition de la DA serait complète. [18]

Comme l'ammonium, le phosphore est un nutriment pour les microorganismes. Ces derniers utilisent les NH₄⁺ et le PT pour leur maintenance et multiplication, ce qui explique les taux élevés de réduction de ces deux paramètres en solution. Pour le phosphore total les pourcentages pour tous les échantillons dépassaient les 98%. Cette importante réduction était renforcée, dans cette étude, par la faible concentration initiale du PT qui était de 7.85 mg/L.

La digestion ne dégrade pas complètement les polluants dans les effluents comme les produits pharmaceutiques et les cosmétiques, tandis que les métaux lourds ne sont éliminés qu'avec des traitements physico-chimiques supplémentaires avant la DA [19].

Le chrome se présente le plus souvent sous deux formes : Cr VI et Cr III dans les solutions aqueuses. La plus part des recherches concentraient sur l'effet des métaux lourds sur le déroulement de la digestion anaérobie et la concentration inhibitrice de chaque métal, mais aucun rapport n'a été trouvé concernant l'impact de la digestion anaérobie sur l'élimination des métaux lourds. D'après les recherches de Imai et al [20] sur l'effets du pH et de l'état d'oxydation du chrome dans le processus des boues activées. Les résultats ont montré que plus de 55% du chrome a été éliminé lorsque du chrome trivalent [Cr (III)] a été introduit dans l'effluent tandis que moins de 60% ont été éliminés lorsque du chrome hexavalent [Cr (VI)] a été ajouté dans une gamme de pH de 5 à 9. Ils remarquaient aussi qu'une quantité de Cr (VI) a

Chapitre IV Résultats et Discussions : Partie expérimentale 1

été réduite en Cr (III). Dans le procédé de la digestion anaérobie, d'après les résultats trouvés et regroupés dans le tableau 3, il y a une forte élimination du chrome hexavalent, jusqu'à 99%, cette valeur est atteinte suite à la contribution de la réduction de cette forme de chrome en chrome trivalent, où l'élimination de ce dernier variait de 28.92 à 8.45%. Dans les conditions de cette étude, Cr (III) peut avoir été éliminé par adsorption ou précipitation sous forme de $\text{Cr}(\text{OH})_3$. Cr (VI) pourrait être adsorbé sur la surface bactérienne par adsorption spécifique.

IV.1.3.3 Impact des différentes concentrations de DCO sur la production de biogaz à la condition thermophile (55°C)

La figure suivante représente le volume cumulé de biogaz spécifique produit par les différentes concentrations de DCO des eaux usées de tannerie en fonction du temps, dans la condition thermophile (55°C) :

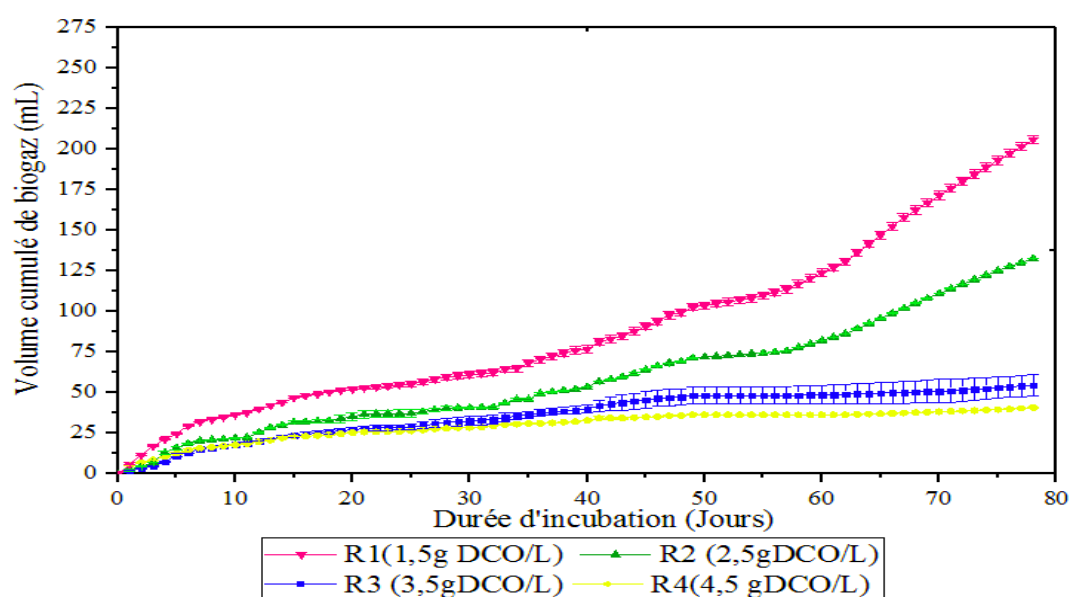


Figure 4. La production cumulée de biogaz spécifique pour différentes concentrations de DCO en condition thermophile

En condition thermophile la biodégradation des eaux usées de tannerie n'était pas satisfaisante, vu la faible production de biogaz depuis le démarrage de la DA. Le point d'inflexion après la phase de latence/adaptation n'est pas assez perceptible sur la figure 4. De plus le volume maximal cumulé était de seulement 108.04 mL produit par la charge R1 (1.5 gDCO/L) après 78 jours d'incubation, ce qui est très faible. Toutes les charges organiques appliquées : R2, R3 et R4 avaient de faibles productions et elles sont de 73.95, 48.30 et 36.36 mL respectivement. Ces valeurs sont réduites par rapport à celles obtenues en phase mésophile pour les mêmes charges organiques.

Chapitre IV Résultats et Discussions : Partie expérimentale 1

L'effet de la température s'avère négatif sur la digestion anaérobie des eaux usées de tannerie en mode BMP test. Bien que l'augmentation de la température au niveau thermophile aurait normalement un effet positif sur la cinétique, vu les niveaux de températures optimales de la DA, mais ce qui est constaté, c'est plutôt le contraire, un allongement des courbes de biogaz cumulé avec de faibles pentes, sans que la production de biogaz ne s'arrête après 78 jours d'incubation, comme montré sur la figure 4. La forme de la courbe de production de biogaz est typique d'une courbe avec inhibition (faible pente = taux réduit). En effet, la présence du chrome et de la salinité renforce l'idée de l'effet d'inhibition. Cependant pourquoi cet effet ne s'était pas manifesté franchement en phase mésophile. Ceci nous pousse à considérer que l'augmentation de la température aurait amplifiée l'effet inhibiteur du chrome et de la salinité. En effet, la dégradation des charges organiques à la température de 55°C a pris un temps d'incubation supérieure à 30 jours, ce qui est considéré comme excessif et non satisfaisant. Les courbes R1 et R2 montrent que la variation de la production de biogaz n'a pas atteint la phase stationnaire après 53 jours d'incubation. Les différences de comportement entre les deux systèmes (mésophile et thermophile), bien que les conditions environnementales (pH, charge organique...) sont les mêmes, pourraient être dues principalement aux différentes capacités d'adaptation des microorganismes mésophiles et thermophiles.

Soto et al [21] a souligné dans ces études un autre paramètres qui pourrait justifier ce comportement, qui est la salinité. Ils ont constaté que les boues mésophiles sont plus rapides à s'adapter à la forte salinité des eaux usée que les boues thermophiles. Comme les eaux usées de tannerie sont caractérisées par de fortes concentrations en sel, ce qui rend leur biodégradation difficile en phase thermophile. Il est par conséquent clair que la biodégradation des EUT par DA était plus importante et mieux indiquée en phase mésophile que thermophile.

IV.1.3.4 Caractérisations finales des effluents

L'évaluation du procédé anaérobie des eaux usées de tannerie après la fermentation, en terme d'élimination des TS, TVS et la DCO sont montrés dans la figure 5 et 6 respectivement, pour les autres paramètres ils sont regroupé dans le tableau 4.

IV.1.3.4.1 Rendement de réduction des TS et TVS

Les résultats d'élimination des TS et TVS à la fin de la digestion pour tous les échantillons sont montrés dans la figure 5 :

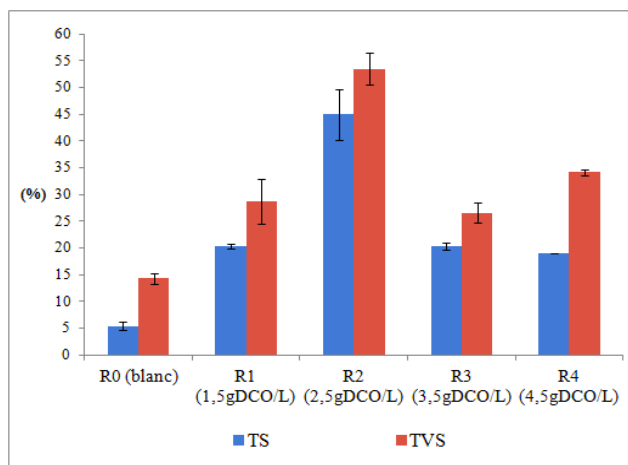


Figure 5. Pourcentage d'élimination des TS et TVS dans chaque batch en condition thermophile

D'après les résultats des TS et des TVS, à la fin du processus de DA, montrés dans la figure 5, l'élimination de ces deux paramètres n'avait pas dépassé les 50% pour tous les échantillons testés, le taux maximal d'élimination était de 45% pour les TS et de 53% pour les TVS pour une charge organique initiale de 2.5 g DCO/L.

IV.1.3.4.2 Rendement de réduction de la DCO

La figure 6 représente l'efficacité d'élimination de la DCO totale des différentes charges organiques testées en condition thermophile.

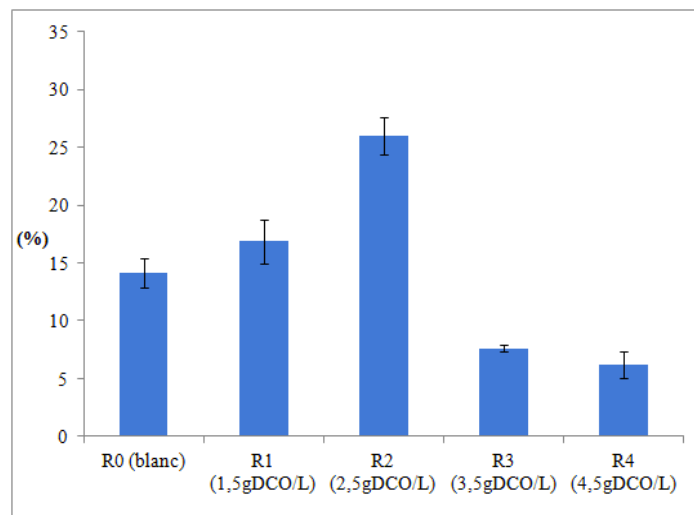


Figure 6. Rendement d'élimination de la DCO totale en condition thermophile

Les résultats de la réduction de la DCO totale, en condition thermophile, montrent que le procédé de DA n'était pas assez performant. Les pourcentages d'élimination de la DCOt n'ont pas dépassé les 30%, les résultats obtenus étaient comme suit : 16.84, 25.98, 7.60 et 6.21% pour les charges organiques de 1.5g DCO/L (R1), 2.5g DCO/L (R2), 3.5g DCO/L (R3) et 4.5g DCO/L (R4) respectivement.

Chapitre IV Résultats et Discussions : Partie expérimentale 1

Ces résultats sont corroborés avec la faible production de biogaz dans cette phase, l'effet de la température avait une grande inhibition sur la DA, où les microorganismes n'ont pas pu dégrader la matière organique.

Dans la partie qui suit d'autres paramètres étaient calculés pour voir les résultats de mal fonctionnement de la digestion anaérobie des eaux usées de tannerie en phase thermophile.

IV.I.3.4.3 Rendement finale de plusieurs paramètres

Les résultats des différents paramètres sont regroupés dans le tableau 4, où il y a les valeurs finales du pH, conductivité, TA et TAC, et le rendement d'élimination est exprimé en pourcentage de NH_4^+ , TP, Cr^{+6} et Cr^{+3} , pour chaque BMP test.

Tableau 4 : Caractéristiques finale et rendement d'élimination des composants dans en condition thermophile

BMP Test	R0 (blanc)	R1 (1.5gDCO/L)	R2 (2.5gDCO/L)	R3 (3.5gDCO/L)	R4 (4.5gDCO/L)
pH	7.37±0.16	8.11±0.02	8.15±0.07	7.84±0.05	7.79±0.04
Conductivité (mS/cm)	1.37±0.03	7.80±0.01	6.36±0.50	13.14±0.06	15.68±0.10
TA (mg CaCO_3 /L)	35.10±2.70	139.50±4.50	121.50±15.30	222.30±14.70	260.10±6.30
TAC (mg CaCO_3 /L)	60.30±2.70	197.10±4.50	173.70±15.30	332.10±14.70	383.40±6.30
NH_4^+ (%)	63.84±1.45	58.25±0.34	62.48±3.59	27.61±2.04	36.41±3.03
PT (%)	63.30±0.32	66.67±0.12	57.25±4.52	85.91±0.17	75.89±0.25
Cr^{+6} (%)	-	99.22±0.04	99.38±0.07	99.40±0.01	99.54±0.01
Cr^{+3} (%)	-	41.71±0.17	6.89±1.22	10.80±1.30	2.20±3.47

D'après les résultats cités dans le tableau 4, le procédé de digestion anaérobie des EUT a mal fonctionné à cause de plusieurs facteurs inhibiteurs. Le pH final a augmentation pour tous les batch étudiés, bien que leur pH initial a été ajusté à 7, en effet les valeurs finales ont augmenté et dépassé l'intervalle optimale pour le bon fonctionnement du processus. Cette augmentation est liée à l'augmentation de la concentration d'ammoniac NH_3 , c'est le même phénomène expliqué dans la phase mésophile, juste que l'effet de la température sur les microorganismes a augmenté le degré de l'inhibition du procédé. Chen et al [22] ont mentionné que la fermentation anaérobie des déchets à forte concentration d'ammoniac était plus facilement inhibée et moins stable à des températures thermophiles qu'aux températures mésophiles.

L'augmentation du pH accompagne aussi l'augmentation de l'alcalinité de ces substrats, d'après les résultats trouvés, l'alcalinité était plus élevée qu'au départ, ce qui réfère aussi à la production d'ammoniac, ce paramètre n'était pas analysé dans cette étude pour bien montré son effet.

D'après la littérature dans les cultures thermophiles, l'adaptation des microorganismes à des concentrations élevées en sodium se produit simultanément avec la perte de leur capacité à produire des polysaccharides extracellulaires. En conséquence, la présence de fortes concentrations de sels favorise la défloculation et conditionne les bactéries à se développer

Chapitre IV Résultats et Discussions : Partie expérimentale 1

individuellement ou en petits agrégats, ce qui contraste nettement avec la croissance d'agrégats élevés (granules) observée dans d'autres digesteurs anaérobies fonctionnant en l'absence de salinité[23]. Comme conclusion la digestion anaérobie en phase thermophile présente une sensibilité plus élevée à la conductivité qu'en phase mésophile.

Même remarque concernant le chrome en phase thermophile et mésophile, la réduction du Cr^{+6} avec de grand pourcentage revient à son réduction au Cr^{+3} ajoutant sur ça l'adsorption par les boues, et pour ce dernier la précipitation ou l'adsorption à augmenter son pourcentage d'élimination dans les eaux usées de tannerie.

IV.1.4 Conclusion

L'étude de la digestion anaérobie des eaux usées de tannerie par les boues secondaires issues d'une station d'épuration municipale aux conditions mésophile et thermophile était satisfaisante, les résultats des BMP test dans les deux conditions ont montré l'utilité de ce procédé à réduire la pollution dans ces eaux, mais aussi produire de l'énergie sous forme de biogaz.

Cette étude a permis de mettre en exergue les recommandations suivantes afin d'améliorer le fonctionnement de la digestion anaérobie en traitant une telle eau usée complexe comme celle issue des tanneries sont :

- Le traitement à une température mésophile (37°C) est plus efficace qu'à une température thermophile (55°C), vu l'effet de la température sur les microorganismes.
- L'ajout de la solution tampon est essentiel pour maintenir le pH de la solution dans le voisinage de 7, ce qui assure le bon fonctionnement des microorganismes méthanogènes.
- Ces eaux se caractérisent par la présence de plusieurs facteurs inhibiteurs de la DA, comme le chrome, la salinité et l'ammoniac, un prétraitement avant le procédé biologique est recommandé pour réduire leur effet.
- La forte charge organique peut réduire le bon fonctionnement des microorganismes en termes d'augmentation des acides gras volatils qui vont abaisser le pH ou l'augmentation de l'ammoniac qui vas élever le pH, et dans ces deux cas il y aura une inhibition du processus.
- Le rapport entre la quantité d'inoculum et de substrat est important à déterminer afin d'évaluer son effet sur la réduction de la charge organique et sur la production maximale de biogaz.

L'effet de différents rapports Inoculum / Substrat sur la performance de la digestion des eaux usées de tannerie sera l'objet de la partie suivante ; afin d'évaluer l'effet de ce paramètre sur la génération de biogaz, la production de méthane et la réduction de la DCO, en plus une étude cinétique pour déterminer les constantes cinétiques du procédé biologique.

Références

- [1] Goswami S, Mazumder D. Scope of biological treatment for composite tannery wastewater. *Int. J. Environ. Sci.* 2014;5:607–622.
- [2] Maxime Rouez. Dégradation anaérobie de déchets solides : caractérisation , facteurs d ' influence et modélisations. Ecole doctorale de chimie de Lyon; 2008.
- [3] Moody LB, Burns RT, Bishop G, et al. Using Biochemical Methane Potential Assays to Aid in Co-substrate Selection for Co- digestion. *Trans. ASABE.* 2011;27:433–439.
- [4] Angelidaki I, Alves M, Bolzonella D, et al. Defining the biomethane potential (BMP) of solid organic wastes and energy crops: A proposed protocol for batch assays. *Water Sci. Technol.* 2009;59:927–934.
- [5] APHA/AWWA/WEF. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. *Stand. Methods.* 2012;541.
- [6] Shahriari H, Warith M, Hamoda M, et al. Anaerobic digestion of organic fraction of municipal solid waste combining two pretreatment modalities, high temperature microwave and hydrogen peroxide. *Waste Manag.* [Internet]. 2012;32:41–52. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2011.08.012>.
- [7] Lawal-Akinlami HA, Shanmugam P. Comparison of biochemical methane potential and methanogen morphology of different organic solid wastes co-digested anaerobically with treatment plant sludge. *Process Saf. Environ. Prot. Institution of Chemical Engineers;* 2017.
- [8] Raposo F, Borja R, Rincon B, et al. Assessment of process control parameters in the biochemical methane potential of sunflower oil cake. *Biomass and Bioenergy.* 2008;32:1235–1244.
- [9] Kwietniewska E, Tys J. Process characteristics, inhibition factors and methane yields of anaerobic digestion process, with particular focus on microalgal biomass fermentation. *Renew. Sustain. Energy Rev.* [Internet]. 2014;34:491–500. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2014.03.041>.
- [10] Altaş L. Inhibitory effect of heavy metals on methane-producing anaerobic granular sludge. *J. Hazard. Mater.* 2009;162:1551–1556.
- [11] Lier JB Van, Mahmoud N, Zeeman G. Anaerobic Wastewater Treatment. *Biol. Wastewater Treat. Princ. Model. Des.* 2008.
- [12] Li Y, Hua D, Zhang J, et al. Influence of inoculum to substrate ratios (ISRs) on the performance of anaerobic digestion of algal residues. *Ann. Microbiol.* 2014;64:955–960.
- [13] González-Fernández C, García-Encina PA. Impact of substrate to inoculum ratio in anaerobic digestion of swine slurry. *Biomass and Bioenergy.* 2009;33:1065–1069.
- [14] Pereira EL, Campos CMM, Motteran F. Physicochemical study of pH, alkalinity and total acidity in a system composed of Anaerobic Baffled Reactor in series with Upflow Anaerobic Sludge Blanket reactor in the treatment of pig farming wastewater - doi: 10.4025/actascitechnol.v35i3.14069. *Acta Sci. Technol.* [Internet]. 2013;35:477–483. Available from: <http://periodicos.uem.br/ojs/index.php/ActaSciTechnol/article/view/14069>.
- [15] Kanchinadham SBK, Kalyanaraman C, Kumarasamy T. Optimization of organic load for co-digestion of tannery solid waste in semi-continuous mode of operation. *Clean Technol. Environ. Policy* [Internet]. 2015;17:693–706. Available from: <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84940437711&partnerID=40&md5=779747946ed1ba74eba413b5b752bf11>.
- [16] Xie S, Lawlor PG, Frost JP, et al. Effect of pig manure to grass silage ratio on methane production in batch anaerobic co-digestion of concentrated pig manure and grass silage. *Bioresour. Technol.* 2011;102:5728–5733.
- [17] Zhang L, Lee YW, Jahng D. Anaerobic co-digestion of food waste and piggery

- wastewater: Focusing on the role of trace elements. *Bioresour. Technol.* [Internet]. 2011;102:5048–5059. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2011.01.082>.
- [18] Patinvoh RJ, Osadolor OA, Chandolias K, et al. Innovative pretreatment strategies for biogas production. *Bioresour. Technol.* [Internet]. 2017;224:13–24. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2016.11.083>.
- [19] Neumann P, Pesante S, Venegas M, et al. Developments in pre-treatment methods to improve anaerobic digestion of sewage sludge. *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* 2016;15:173–211.
- [20] Imai A, Gloyna EF. Effects of pH and oxidation state of chromium on the behavior of chromium in the activated sludge process. *Water Res.* 1990;24:1143–1150.
- [21] Soto M, Mendez R, Lema JM. Characterization and comparison of biomass from mesophilic and thermophilic fixed bed anaerobic digesters. *Water Sci. Technol.* 1992;25:203–212.
- [22] Chen Y, Cheng JJ, Creamer KS. Inhibition of anaerobic digestion process: A review. *Bioresour. Technol.* 2008;99:4044–4064.
- [23] Feijoo G, Soto M, Méndez R, et al. Sodium inhibition in the anaerobic digestion process: Antagonism and adaptation phenomena. *Enzyme Microb. Technol.* 1995;17:180–188.

Influence du rapport l'inoculum sur le substrat (I / S) sur la digestion anaérobie des eaux usées de tannerie : production de biogaz et étude cinétique

IV.2.1. Introduction

Le processus biologique visant la conversion anaérobie des matières organiques en une source optimale, en raison de plusieurs paramètres de fonctionnement (par exemple la température, le pH initial, le rapport I/S, etc.). Ces paramètres peuvent affecter la pertinence, la commodité et par la suite le succès du processus de la digestion anaérobie (DA) à traiter les déchets organiques. Parmi ces paramètres, le rapport du mélange entre l'Inoculum et le Substrat (I / S) joue un rôle important dans le fonctionnement optimal du procédé des points de vues performance, charge organique (l'OLR), production de méthane etc. dans un digesteur à l'échelle laboratoire ou industrielle. En effet, d'après la littérature un rapport élevé peut effectivement réduire le taux de traitement du procédé biologique, alors qu'un faible rapport peut provoquer une acidification du système [1] . Les deux événements entraînent une sous-performance du processus (ex : dégradation partielle de la matière organique et production aléatoire de biogaz). De plus, s'assurer d'un ISR optimal dans le digesteur garanti la présence des trois groupes de bactérie nécessaires à la fermentation des matières organiques primaires et intermédiaires. [2]

Plusieurs points étaient étudiés dans cette partie afin d'évaluer l'influence du rapport Inoculum - Substrat (I / S) sur la digestion anaérobie des eaux usées de tannerie, en considérant les objectifs suivants :

- Déterminer le rapport Inoculum sur Substrat optimal pour une production de biogaz maximale.
- La caractérisation du biogaz, pour déterminer le volume de méthane produit par les eaux usées de tannerie.
- Le suivi de l'élimination de différents paramètres de qualité des eaux usées dont principalement la demande chimique en oxygène.
- La cinétique de production de méthane, en considérant deux modèles non linéaires (Modèle cinétique de première ordre et le modèle de Gompertz modifié).

Chapitre IV : Résultats et discussions Partie expérimentale 2

IV.2.2 Méthodes et matériels

IV.2.2.1 Origine du substrat

Dans cette étude, le substrat utilisé provenait des rejets des eaux usées de la tannerie Mégisserie Aurassienne «SPA-MEGA» située à Batna. Les eaux usées de tannerie utilisée dans cette étude sont de la même source que l'étude précédente, et étaient préparés de la même façon. Le substrat était stocké à 4°C dans le réfrigérateur avant utilisation ultérieure. Les caractéristiques des eaux usées brutes sont indiquées dans le tableau 1

IV.2.2.2 Origine de l'inoculum

Des boues secondaires de la station d'épuration municipale située à Paşaköy Turquie ont été utilisées comme inoculum dans cette étude. Celui-ci a été soumis à une période de famine de 30 jours avant le démarrage des expériences. La pré-incubation a été effectuée à la condition mésophile de (35 ± 2 °C), afin d'assurer l'adaptation des microorganismes à la température, et dans des réacteurs batch étanches à l'air qui assure les conditions anaérobies. Cette opération était nécessaire pour assurer la dégradation et épuisement complet de la matière organique biodégradable résiduelle présente dans les boues selon les recommandations de la littérature [3,4].

La composition des deux effluents est présentée dans le tableau 1

Tableau 1 : Composition du substrat et de l'inoculum

Paramètres	Unité	Substrat	Inoculum
pH	-	8.99±0.01	7.65±0.02
TS	mg/L	47400±196	36010±130
TVS	mg/L	3900±120	19450±89
DCO totale	mg/L	12528±20.1	21600±28.8
DCO soluble	mg/L	3758.40±19.3	2880±14
TA	mg CaCO ₃ /L	500±10	2500±5
TAC	mg CaCO ₃ /L	700±10	2770±5
TKN	mg/L	126.17±1.60	140±1.13
NH ₄ ⁺	mg/L	84.78±0.62	76.66±4.96
PO ₄ ³⁻	mg/L	268.55±	229.32±
SO ₄ ²⁻	mg/L	274.87±	16.54±
Chrome Total	mg/L	45.01±0.5	-

IV.2.2.3 Essais de réacteur par BMP test

Les tests de potentiel biochimique de méthane (BMP) sont largement utilisés pour déterminer la biodégradabilité des déchets organiques. Ce potentiel représente la quantité maximale de CH₄ qu'un substrat organique peut produire dans un procédé de DA, et dans des conditions

Chapitre IV : Résultats et discussions Partie expérimentale 2

opératoires bien définies. La procédure adoptée pour effectuer les tests BMP dans cette étude est détaillée dans les lignes suivantes :

Les boues activées aérobies contiennent suffisamment de méthanogènes pour devenir une source potentielle de ces microorganismes, en vue de les utiliser dans le procédé de la digestion anaérobie[5,6]. Dans ce but, ces boues ont été utilisées dans la Co-digestion des eaux usées de tannerie. Avant d'entamer les essais de la DA, ces boues étaient mises dans des réacteurs batch étanches à l'air où les conditions anaérobies ont été précédemment créées comme mentionné dans la section IV.2.2.2.

Le rapport I/S ou rapport d'alimentation correspond au rapport de la quantité de solides volatiles des boues (inoculum) sur la quantité des solides volatiles des eaux usées de tannerie (substrat) introduit dans un batch. Chaque test BMP a été réalisé en duplicate, où les rapports I/S considérés en termes de TVS sont comme suit : 0 ; 1 ; 1.5, 2 and 2.5. Ces rapports ont été obtenus en maintenant une concentration constante des TVS d'inoculum et en variant la concentration des TVS du substrat.

Tous les tests BMP ont été effectués avec une charge organique relativement faible afin d'éviter la possible inhibition au chrome ou au sulfure accompagnant habituellement les eaux usées de tannerie.

Un test BMP témoin sans substrat a également été lancé dans la séquence expérimentale et a été dénommé R₀. Au total, 5 différents tests BMP ont été effectués et sont dénommés respectivement R₀, R₁, R₂, R₃, et R₄ et différenciés par le rapport I / S selon les valeurs listées dans la séquence ci-dessus.

Les tests BMP ont été réalisés dans 12 réacteurs batch (bouteilles en verre borosilicaté de 250 mL) comprenant le volume du substrat variant en fonction du rapport I/S complété avec l'eau du robinet pour atteindre le volume réactionnel de 180 mL. 60 mg de bicarbonate de sodium (NaHCO₃) ont été ajoutés à tous les batch pour augmenter la capacité tampon du système.

Le pH était ajusté à 7 par une solution d'acide chlorhydrique (1N). De plus, un barbotage à l'azote gazeux a été appliqué aux différents batch afin de maintenir les conditions anaérobies [4]. Les BMP tests étaient fermés avec des joints en aluminium et des bouchons en caoutchouc pour éviter les fuites de gaz ainsi que les entrées d'air, et placés dans un incubateur à une température de 35±2 ° C.

Tous les batch sont agités manuellement une fois par jour avant la mesure du volume de biogaz produit, fournissant ainsi une agitation de la solution et favorisant l'échappement du biogaz vers la lame gazeuse.

La quantité de biogaz produite était mesurée quotidiennement en utilisant un manomètre (Lutre 5 PM-9107 Taiwan), munis d'une aiguille stérile interchangeable. En l'introduisant à travers les bouchons téflon des bouteilles, la lecture de la pression partielle est affichée et le volume de biogaz produit est calculé selon la loi des gaz parfaits. La mesure était effectuée jusqu'à ce que la production soit nulle.

Chapitre IV : Résultats et discussions Partie expérimentale 2

Tableau 2 : Composition des batch

BMP test	Substrat (mL)	Inoculum (mL)	Eau de robinet (mL)
R ₀ (blanc)	0	30±1	150±1.00
R ₁ (I/Sr=1)	146.48±0.48	30±1	3.52±0.52
R ₂ (I/Sr=1.5)	99.48±0.48	30±1	50.52±0.52
R ₃ (I/Sr=2)	74.74±0.74	30±1	75.25±0.25
R ₄ (I/Sr=2.5)	59.79±0.79	30±1	90.21±0.21

IV.2.2.4 Les procédures d'analyse et calculs

Les compositions de l'effluent de tannerie et de l'inoculum étaient analysées pour les paramètres mentionnés dans le tableau 1. Les procédures et les protocoles sont expliqués dans le chapitre III : Méthodes et Matériels. Les analyses étaient effectuées au début et à la fin des expériences afin de calculer le rendement d'élimination des différents paramètres étudiés.

Les calculs des rendements et des volumes de biogaz produits sont effectués en utilisant les relations déjà mentionnées dans la section précédente (chapitre IV : partie expérimentale1).

L'accumulation de biogaz dans l'espace gazeux dans un batch a été déterminée par l'intermédiaire de la mesure de la pression par un manomètre. Comme le volume de l'espace gazeux est constant et que le biogaz est considéré non compressible, par conséquent la variation de la pression ΔP correspond au volume de biogaz produit.

La variation de pression (ΔP) a été mesurée et convertie en volume de biogaz produit à pression et température standard selon les expressions suivantes (loi des gaz parfait) :

Le volume de biogaz à la température et à la pression de l'expérience peut être déterminé, en appliquant l'équation des gaz parfaits :

$$P_h(t) * V_h = n \cdot R \cdot T_i \quad (1)$$

Le volume de biogaz produit à la pression standard d'une atmosphère (1013,25 mbar) peut être déterminé comme suit :

$$P_h * V_h = n \cdot R \cdot T_i = V_b * P_{atm} \quad (2)$$

$$V_b = \frac{P_h * V_h}{P_{atm}} \quad (3)$$

$$P_{cb}(t) = \sum_{i=0}^t V_b(i) \quad (4)$$

Où:

- $P_h(t)$ La pression dans headspace à l'instant t (mbar);
 V_h Le volume de l'espace libre (mL);
 n Le nombre de moles de gaz (moles) ;
 R La constante des gaz parfaits ($J K^{-1} mol^{-1}$);
 T_i La température d'incubation (K), constante à 35 ° C (308,15 K);
 V_b Le volume de biogaz produit (mL /gTVS STP);
 P_{atm} Pression atmosphérique égale à 1013,25 mbar;
 P_{cb} Production cumulée de biogaz (mL /gTVS STP).

Tous les résultats ci-dessous ont été donnés à STP (Standard Température et Pression).

Tous les résultats ci-dessous ont été donnés aux conditions standards de température et de pression.

$$V_m(t) = V_b * m(\%)(t) \quad (5)$$

$$P_{cm} = \sum_{i=1}^t V_m \quad (6)$$

Où :

- V_m Volume de méthane produit;
 V_b Volume de biogaz produit (mL/g TVS STP);
% m Le pourcentage de méthane dans le biogaz;
 P_{cm} Production de méthane cumulé (mL /g TVS STP).

IV.2.2.5 Modélisation cinétique

Le potentiel de bio-méthane a été modélisé en fonction du temps en ajustant les données expérimentales à deux modèles de régression non-linéaire.

IV.2.2.5.1 Modèle cinétique de premier ordre

Le premier est un modèle de cinétique de premier ordre proposé par Hashimoto [3] (équation (7))

$$Y_t = Y_{max} (1 - e^{-kt}) \quad (7)$$

- Y_t Le volume spécifique cumulé en méthane (mL/g TVS) à un instant (t)
 t Temps exprimé en jours ;
 Y_{max} Le volume spécifique cumulé ultime en CH_4 (mL/g TVS) ;
 k La constante de vitesse de production de méthane (constante de taux de désintégration du premier ordre) ($jour^{-1}$).

Le coefficient de corrélation (R^2) a été obtenu pour déterminer la corrélation des données simulées et expérimentales.

IV.2.2.5.2 Modèle de Gompertz modifié

Ce modèle est basé sur l'hypothèse que la production cumulée de biogaz dans les tests de BMP suit la courbe de croissance microbienne dans un réacteur batch [3]. Ceci a permis le développement du modèle de Gompertz modifié représenté par l'équation (8) et utilisé pour prédire la production cumulée de méthane.

$$Y = A \cdot \exp \left[- \exp \left(\frac{\mu m \cdot e}{A} \right) \cdot (\lambda - t) + 1 \right] \quad (8)$$

Où :

- Y Le volume spécifique cumulé en méthane (mL / g TVS);
- A Le volume ultime cumulé en méthane (mL / gTVS);
- μm Le taux de production maximal [mL / (gTVS * jours)] ;
- λ La durée de la phase de latence (jours)
- t Temps de digestion anaérobie (jours) ;
- e Le nombre d'Euler (2.71828).

IV.2.3 Résultats et discussions

IV.2.3.1 Effet des rapports I/S sur la production de biogaz

La figure 1 montre la production spécifique cumulée nette de biogaz en fonction du temps pour les différents rapports initiaux (I / S) utilisés. Elles sont obtenues par la soustraction de la production de l'inoculum seul (le blanc) de la production de biogaz des différents échantillons.

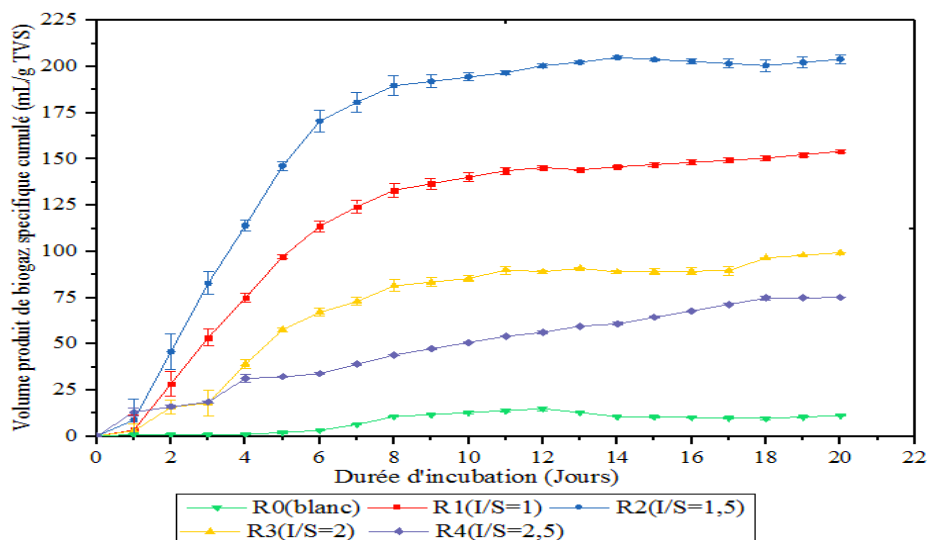


Figure 1. Variation de la production spécifique nette cumulée de biogaz en fonction du temps de digestion à différents ISr

Chapitre IV : Résultats et discussions Partie expérimentale 2

Les expériences ont duré 21 jours. La figure 1 montre la production cumulée de biogaz des eaux usées de tannerie en fonction du temps à différents (ISr). Comme il peut être remarqué, La production de biogaz varie en fonction du rapport I/S. En effet, la figure 1 montre que la production de biogaz augmente au fur et à mesure que le rapport (I/S) diminue, correspondant à l'augmentation de la charge, la même remarque est rapportée dans les études de Shujuan et al [7] et Kalloum et al [8]. Les volumes cumulés de biogaz produits après 21 jours de digestion pour les valeurs du rapport I/S de : 1, 1.5, 2 et 2.5 étaient respectivement de 154.22, 204.09, 99.38 et 75.08 mL /g TVS. Ces valeurs indiquent que le rapport le plus faible (R_1 I/Sr=1) n'a pas généré la production maximale de biogaz comme attendu, mais le rapport R_2 (I/S=1.5), avec une différence de volume cumulé produit entre les deux de 49.87 mL/g TVS. L'étude de Raposo et al [9] sur l'influence du rapport I/S sur le potentiel biochimique en méthane du maïs, dans des essais batch, a montré une forte diminution de la production de méthane pour des rapports I/S inférieur à 0,25 exprimé en g de matière volatiles d'inoculum par g de matières volatiles (VM) de substrat. Utilisant un autre substrat, Raposo et al [10] ont étudié l'influence du rapport I/S sur la digestion anaérobie du gâteau résultant de l'essorage de l'huile de tournesol lors de sa fabrication; en considérant des rapports I/S de 3, 2, 1.5, 1, 0.8 et 0.5. Les résultats obtenus montrent que le processus de digestion anaérobie était totalement stressé pour les rapports de 0.5 et 0.8 mais légèrement stressé pour ceux de 1 et 1.5. En effet, ces résultats montrent que la diminution du rapport I/S au-dessous de 1 n'assure pas une production maximale de biogaz, de même que pour son augmentation au-delà de 1.5 jusqu'à 2. L'étude de Sri Bala Kameswari et al (2012) [11], sur la génération de la bioénergie dans la Co-digestion des déchets solides de tannerie, a confirmé que l'augmentation du rapport I/S au-delà de 1.5 ne donne pas une augmentation significative de la production de biogaz. De plus, les mêmes auteurs ont trouvé que le rapport I/S optimal de 1.10 dans le traitement des boues de tannerie a généré un volume spécifique maximal de biogaz de 0,172 L /g VS [12]. Dans le cas de cette étude sur les eaux usées de tannerie, le ratio I/S optimal était de 1.5.

D'après les courbes de la figure 1, la production de biogaz a commencé immédiatement pour tous les échantillons avec différentes vitesses, sauf pour le blanc dont la vitesse est restée nulle jusqu'au cinquième jour. Le meilleur démarrage est réalisé pour l'échantillon R4 avec un I/S de 2.5 suivi de R2 avec un I/S de 1.5 puis R1 avec un I/S de 1 et enfin R3 avec un I/S de 2. Ce phénomène pourrait s'expliquer par le fait que le substrat a été instantanément consommé par les bactéries acétogènes et que les acides organiques ont été utilisés par les bactéries méthanogènes comme source de nourriture.

La figure 2 montre que le pourcentage de méthane dans le volume total de biogaz augmentait au fur et à mesure que les rapports I/S diminuaient. Les pourcentages de méthane dans le biogaz étaient respectivement de 57.61%, 59.00%, 48.32% et 47.69% pour les valeurs des rapports I/S de 1, 1.5, 2 et 2.5. Par conséquent, le volume cumulé de méthane (mL/g TVS) pour chaque rapport I/S considéré a été déduit en multipliant le volume cumulé de biogaz produit (mL/g TVS) par le pourcentage en méthane trouvé correspondant. La production en méthane variait de 120.41 à 35.80 mL/g TVS ajouté, Le pourcentage de méthane était plus important dans R1 (I/Sr=1) et R2 (I/Sr=1.5) que dans R3 (I/Sr=2) et R4 (I/Sr=2.5). En effet, l'activité des microorganismes était plus lente contrairement aux rapports R2 et R1 où l'activité était plus

Chapitre IV : Résultats et discussions Partie expérimentale 2

importante comme montrée par l'allure et la pente des courbes des phases exponentielles. Le rapport R2 a donné le volume de biogaz et le pourcentage en méthane les plus élevés et ce résultat est en accord avec les résultats présentés dans les sous-sections précédentes, confirmant ainsi que le rapport I / S optimal était de 1,5. Les variations du pourcentage de méthane pour différents rapports I / S sont présentés sur la Fig. 2

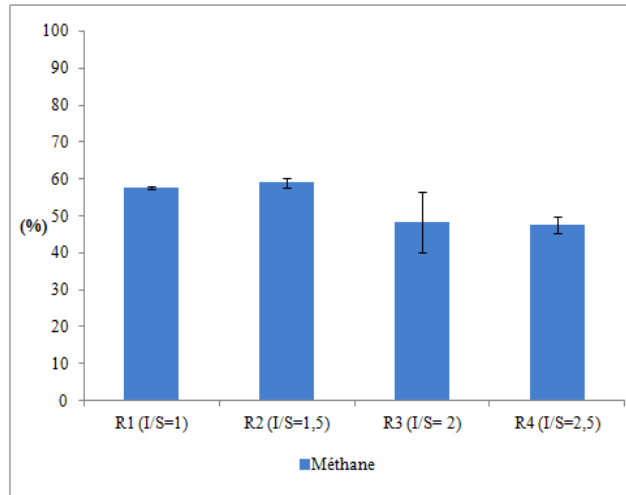


Figure 2. Variation du pourcentage du méthane pour les différents rapports I/S

IV.2.3.2 L'effet des rapports I/S sur la réduction des DCOt et DCOs

La figure 3 représente les résultats des variations de l'élimination de la DCO totale et soluble obtenus pour les eaux usées de tannerie, pour chaque rapport inoculum/substrat considéré, par la DA après une durée d'incubation de 21 jours.

L'élimination de la DCO est un paramètre important pour juger de la performance du procédé biologique dans l'élimination de la pollution. Selon la figure 3, la réduction de la DCO soluble pour tous les rapports considérés est plus importante que la DCO totale, avec des valeurs de 75.88%, 92.88%, 84.25% et 76.05% pour les rapports I/S de 1, 1.5, 2 et 2.5 respectivement. Cela est certainement dû au fait que la matière organique soluble est plus facile et rapide à dégrader par les microorganismes que la matière solides, c'est pour cela qu'il y a cette différence entre les taux d'élimination de la DCO soluble et de la DCO totale. Les pourcentages d'élimination de cette dernière n'ont pas dépassé les 65%, avec des valeurs de 64.85%, 53.74%, 15.25%, et 10.11% pour les rapports I/S déjà mentionnés. Des résultats similaires d'élimination sont rapportés par différents chercheurs considérant différents substrats, Santalla [13] travaillait sur la digestion anaérobie des eaux usées porcines, ils ont trouvé que la Co-digestion de ce substrat avec des boues de station d'épuration a amélioré l'élimination de la DCO totale pour atteindre 52 % en comparaison avec la Co-digestion du même substrat avec du fumier de bovin qui donna un taux d'élimination de seulement 14.60%, pour un rapport I / S de 0.05 . Le traitement anaérobie des déchets solides de la partie rivièrè des tanneries a donné des rendements d'élimination de la DCO de 73.94% [14]. Pour Eskicioglu et al [2] l'utilisation d'une configuration batch pour le traitement anaérobie mésophile du résidu d'une usine

Chapitre IV : Résultats et discussions Partie expérimentale 2

d'éthanol de maïs broyé à sec a donné une élimination de la DCO variant de 76 à 86% pour des rapports I/S de 1.83 à 0.46 respectivement.

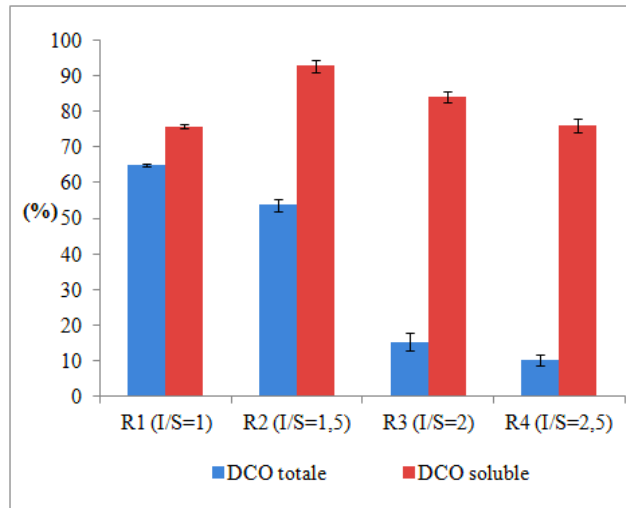


Figure 3. Variation du rendement d'élimination de la DCOt et DCOs pour les différents rapports I/S

IV.2.3.3 L'effet des rapports Inoculum/Substrat sur la caractéristique finale de l'effluent

Le tableau 3 résume les résultats trouvés après la digestion anaérobie des EUT à différents rapports inoculum/substrat.

Tableau 3 : L'effet des I/Sr sur la caractéristique finale de l'effluent

BMP Test	pH	NH ₄ ⁺ (%)	TKN (%)	PO ₄ ³⁻ (%)	SO ₄ ²⁻ (%)
R0 (blanc)	7.54±0.06	29±0.10	80.08±0.12	56.67±0.47	69.70±0.15
R1 (I/Sr=1)	7.39±0.32	51.37±0.41	42.59±0.09	50.62±0.69	91.04±2.98
R2 (I/Sr=1.5)	7.41±0.27	55.43±1.37	42.17±0.06	51.24±0.26	90.86±2.80
R3 (I/Sr=2)	7.23±0.06	56.95±2.40	57.60±0.14	44.94±0.19	47.01±0.79
R4 (I/Sr=2.5)	7.29±0.06	63.47±1.98	61.01±0.08	60.88±0.55	20.24±3.55

Après 21 jours d'incubation les valeurs du pH des batch n'ont pas trop changé de la valeur initiale, lors du démarrage des essais de BMP test, de 7. En effet, de très faibles augmentations ont été enregistrées sans toutefois dépassées l'intervalle des valeurs recommandées pour assurer le bon fonctionnement du procédé. L'ajout d'une solution tampon a donné cette stabilité au système et a garanti donc un milieu favorable pour les méthanogènes.

Chapitre IV : Résultats et discussions Partie expérimentale 2

Au cours de la digestion anaérobie, l'azote (N) et le phosphore (P) se libèrent suite à la biotransformation des protéines [15], ces deux paramètres sont reconnus être des nutriments bénéfiques pour la croissance microbienne[16].

L'élimination de l'ammonium dans cette étude varie de 51.37% jusqu'à 63.47% pour les rapports considérés et montrés dans le tableau 3, même chose pour les phosphates où les rendements d'élimination varient de 50.62% jusqu'à 60.88%. Pour augmenter ces taux d'élimination pour l'ammonium et le phosphore des chercheurs ont proposés la combinaison de la DA avec d'autres procédés. Tada et al [16] ont testé l'effet de la zéolite naturelle sur la production de méthane durant la digestion anaérobie de boues organiques riches en ammonium, les résultats ont montré que presque toutes les zéolites testées peuvent éliminer le NH_4^+ au même niveau; cependant, seule la mordénite naturelle a amélioré la production de méthane lors de la digestion anaérobie des boues riches en NH_4^+ .

Le TKN est la somme de l'azote organique, de l'ammoniac (NH_3) et de l'ammonium (NH_4^+), les faibles efficacités d'élimination observées pour TKN sont attendues puisque les digesteurs anaérobies sont connus pour réduire des quantités négligeables de nutriments [17], le pourcentage d'élimination varie de 42.59% à 61.01%.

Le sulfate est un élément inhibiteur de la DA, sa forte teneur aide à la formation de sulfure d'hydrogène dans les réacteurs anaérobies. La réduction des sulfates en sulfure est réalisée par les bactéries sulfato-réductrices (SRB) [18]. D'après les résultats montrés dans le tableau 3, l'élimination des sulfates à la fin de la digestion anaérobie varie de 20.24% à 91.04%, c'est dû à sa transformation en H_2S . Euiso et al [19] rapportaient que les concentrations inhibitrices des sulfates varient selon le substrat à traiter, un exemple dans les sédiments d'eau douce. Les résultats de la croissance des méthanogènes a été complètement arrêtée à 910 mg /L. Les concentrations inhibitrices seraient plus élevées dans les digesteurs anaérobies variant de 500 mg /L à 2400 mg /L. Les concentrations inhibitrices de sulfure sont aux environs de 200 mg/L pour les méthanogènes et 150 mg /L pour les SRB dans la digestion anaérobie comme rapporté par Midha et al [20]. Vu que la concentration initiale en sulfate dans les eaux usées de tannerie considéré dans la présente étude était de 274,87 mg/L et dans l'inoculum de 16.54 mg/L, la somme des sulfate des deux n'aurait pas influencé le procédé de digestion anaérobie, vue qu'elle n'a pas atteint la limite de 2400 mg/L, mais pour s'assurer de l'élimination de son effet inhibiteur, des méthodes physicochimiques telles que l'extraction directe à l'air, la précipitation chimique et l'oxydation sont couramment utilisées aujourd'hui.

IV.2.3.4 Simulation Cinétique de la production de méthane

L'étude cinétique du processus de DA fournit des informations très utiles pour l'analyse, la conception et le fonctionnement du procédé de fermentation[4], différents modèles cinétiques ont été utilisés pour la modélisation de la production cumulée de méthane dans les réacteurs batch. Les plus utilisés correspondent aux modèles de premier ordre et de Gompertz modifié. Le modèle cinétique du premier ordre est le plus simple pour expliquer la DA d'un substrat, car il fournit une base directe pour comparer les performances du processus stable dans des conditions pratiques [21]. Le modèle de Gompertz modifié (Eq. (8)), peut décrire et prédire

Chapitre IV : Résultats et discussions Partie expérimentale 2

avec précision (la production spécifique) cumulée de méthane pour le processus de digestion anaérobie, et qui a été largement utilisé dans la modélisation de la production de méthane par différents chercheurs[22].

La cinétique de la production de méthane a été étudiée à travers l'analyse du potentiel de production de méthane, le taux maximum de production de méthane et la (durée) phase de latence obtenus par l'ajustement des données expérimentales au modèle cinétique de premier ordre et au modèle de Gompertz modifié (MG) afin d'identifier le meilleur ajustement et d'analyser les paramètres cinétiques.

Les résultats expérimentaux et simulés de la production spécifique de méthane sont montrés dans la figure 4.

Au démarrage, le modèle cinétique de premier ordre ne présente pas une phase de latence, et montre plutôt une production directe du méthane dès le commencement du traitement, tandis que les résultats expérimentaux montrent des phases de latence de un à quelques jours pour tous les rapports testés. Ces durées de temps de non-production représentent le temps d'adaptation des microorganismes au substrat à traiter. La figure 4 montre que le modèle surestime la production de méthane au démarrage du traitement et ne considère pas la phase de latence dans la courbe de production de méthane traitant des substrats complexes comme les eaux usées de tannerie, ce qui est également souligné par Córdoba et al (2016) [21]. Le modèle de premier ordre ne prend pas en compte la présence d'une phase de latence puisqu'il décrit le processus une fois que la phase exponentielle de production de méthane a commencé. Lorsque le processus nécessite des périodes d'adaptation plus longues, les résultats du modèle ne peuvent pas expliquer le processus dans son ensemble, ce qui est confirmé par les coefficients de corrélations (R^2) obtenus qui sont entre 0.954-0.989.

L'élimination de la phase de latence par le modèle de premier ordre a créé un décalage entre les deux courbes au début de la simulation. Résulte en la poursuite de la surestimation de la production de méthane en phase exponentielle. Par ailleurs, la différence entre les résultats expérimentaux et simulés n'est pas très importante, en effet, en observant la Figure 4, les points de chaque résultat de cette phase ne sont pas très loin les uns des autres, ce qui est confirmé par les valeurs calculés, par exemple pour $I / Sr = 1$, la différence ne dépasse pas 6,37 mL / g TVS, 9,90 mL / gTVS pour $I / Sr = 1,5$, et 4,44 mL / gTVS pour $I / Sr = 2$, tandis que pour le rapport $I / S = 2,5$, les résultats expérimentaux et simulés se superposent presque parfaitement dans la phase exponentielle, pour tous les points, seulement deux à trois points de différence.

Arrivant aux points d'inflexion avant la phase stationnaire, le modèle cinétique de premier ordre sous-estime la production du méthane dans toutes les courbes des ratios testés, pour ensuite la surestimé faiblement dans la phase stationnaire, où les valeurs simulés de la production maximales pour chaque ratio sont plus élevées que les valeurs expérimentales, ce qui est confirmé par les résultats montrés dans le tableau 4. Les valeurs de Y_{exp} (Le volume spécifique cumulé ultime en CH_4) sont inférieures à celles de Y_{max} avec des valeurs différentes, on peut observer que la différence entre les données expérimentales et simulées a augmenté au fur et à mesure que le I/Sr augmentait. Les différences les plus élevées ont été trouvées pour le rapport $I/S=2.5$, le modèle a surestimé la valeur expérimentale de 25.28%,

Chapitre IV : Résultats et discussions Partie expérimentale 2

Il est évident que les limites de ce modèle résident dans le fait que l'ensemble des paramètres cinétiques qu'il utilise sont insuffisants pour décrire biologiquement le processus, et aussi que l'obtention de ces paramètres cinétiques est impossible pour certains substrats complexes.

En général, en observant la figure 4, le modèle de Gompertz convient mieux que le modèle cinétique du premier ordre avec les résultats expérimentaux, ce qui est confirmé par les résultats du tableau 4. L'analyse statistique a montré que les coefficients de corrélation R^2 pour le modèle de Gompertz modifié étaient significativement plus élevés que ceux du premier ordre, ils varient de 0.984-0.998, d'après Nielfa et al (2015) [23] ce modèle peut expliquer 99% des résultats des BMP tests.

Les valeurs de Y_{max} prédites à partir du modèle de Gompertz modifiée semblaient être légèrement moins que celles des valeurs de Y expérimentales, avec des sous-estimations de production de méthane variant de 4.10% pour $I/Sr=1$, 1.57% pour $I/Sr=1.5$ et 5.76% pour $I/Sr=2$, tandis que pour $I/Sr=2.5$ la production en méthane est surestimée de 9.19%. Les faibles écarts obtenus entre les valeurs simulés et expérimentales, suggèrent que les modèles proposés prédisent le comportement des réacteurs très précisément. Et par conséquent, le rapport I/S peut être considéré comme un facteur essentiel pour influencer le rendement ultime en méthane dans la digestion anaérobie des eaux usées de tannerie.

On remarque aussi que pour le rapport $I/Sr=2.5$, la production en méthane prédite par le modèle de Gompertz modifié n'est pas nulle à $t=0$, et donne une valeur négative pour (λ) , la valeur négative de λ est négligeable parce que celle-ci est seulement mathématiquement possibles mais pas possibles dans la réalité, est n'a aucune signification physique ce qui est aussi confirmé par Tian et al (2015) [24] ; d'après Donoso-Bravo et al (2010) [25] dans le cas du MG, quand λ est négligeable et $t = 0$, Y_{max} converge vers $Y_t / (\exp(\lambda t) - 1)$ et qui est une valeur positive, mais quand $\lambda > 0$ et $t = 0$, Y_{max} converge vers 0. C'est pourquoi cette équation est utilisée principalement dans la production d'hydrogène où un temps de latence important se produit parce qu'une population spécifique est utilisée.

Sur la base des résultats du modèle de Gompertz modifié regroupés dans le tableau 4, en augmentant le rapport Inoculum/Substrat, la durée de la phase de latence correspondant (λ) a montré une augmentation relative. Le λ était d'environ de 0.89 jours pour R1, 0.94 pour R2, et 1.38 jours R3, la production de méthane pourrait être retardée dans la période de digestion initiale parce que les étapes de désintégration et d'hydrolyse qui déterminent la vitesse dans le processus de digestion anaérobie étaient fortement affectées par l'adaptation de l'inoculum au substrat. Même remarque faite par Yoon et al [26] qui ont étudié les effets du rapport substrat sur inoculum sur le potentiel biochimique de méthane des déchets d'abattoir de porcherie.

Chapitre IV : Résultats et discussions Partie expérimentale 2

Tableau 4 : Paramètres de simulation estimés à partir des équations du modèle cinétique de premier ordre et du modèle modifié de Gompertz

BMP Test		R1	R2	R3	R4
		(I/Sr=1)	(I/Sr=1.5)	(I/Sr=2)	(I/Sr=2.5)
	Y _{exp}	89.90	121.43	48.02	35.87
Modèle cinétique de premier ordre	Y _{max}	93.00±2.71	126.06±3.30	50.69±2.30	44.94±1.90
	k	0.176±0.015	0.212±0.010	0.146±0.017	0.079±0.006
	R ²	0.969	0.963	0.954	0.989
Modèle de Gompertz modifié	A	86.18±0.56	119.52±0.46	45.25±0.58	39.17±1.54
	μ _{max}	14.27±0.003	23.11±0.002	7.23±0.006	2.25±0.007
	λ	0.89±0.06	0.94±0.03	1.38±0.12	-1.20±0.35
	R ²	0.996	0.998	0.988	0.984

L'analyse des résultats ci-dessus ont montré que le rapport Inoculum/Substrat peut affecter les paramètres cinétiques des BMP. Selon les résultats regroupés dans le tableau 4, le coefficient cinétique k du modèle de premier ordre varie de 0.079 à 0.212 jours⁻¹, la valeur du coefficient k la plus élevée correspond au rapport optimal qui a donné le maximum de méthane, qui est dans le cas des eaux usées de tannerie de 1.5. Dans le cas de ce modèle, une valeur de k plus élevée signifie un taux d'hydrolyse plus élevé, ce qui est utile pour améliorer l'efficacité de la digestion anaérobie.

Le taux maximal de production de méthane spécifique (μ_m) a généralement tendance à augmenter parallèlement à l'augmentation du rapport I/S, μ_m a augmenté de 14.27 ml/gTVS/jours pour le ratio 1 à 23.11 ml/gTVS/jours pour le ratio 1.5, pour ensuite diminuer à 7.23 ml/gTVS/jours pour le ratio 2 et 2.25 ml/gTVS/jours pour le rapport de 2.5. Dans le cas des EUT l'augmentation du rapport Inoculum/Substrat de 1.5 jusqu'à 2.5 a résulté en une grande diminution du taux de production maximal de 92.7%, ce qui souligne l'importance de choisir un I/Sr approprié pour optimiser les performances du processus.

Pour l'étude cinétique de la digestion anaérobie, le modèle de Gompertz modifié a fitter de manière adéquate les données expérimentales mettant en évidence des différences dans la cinétique des données selon l'I/Sr.

Chapitre IV : Résultats et discussions Partie expérimentale 2

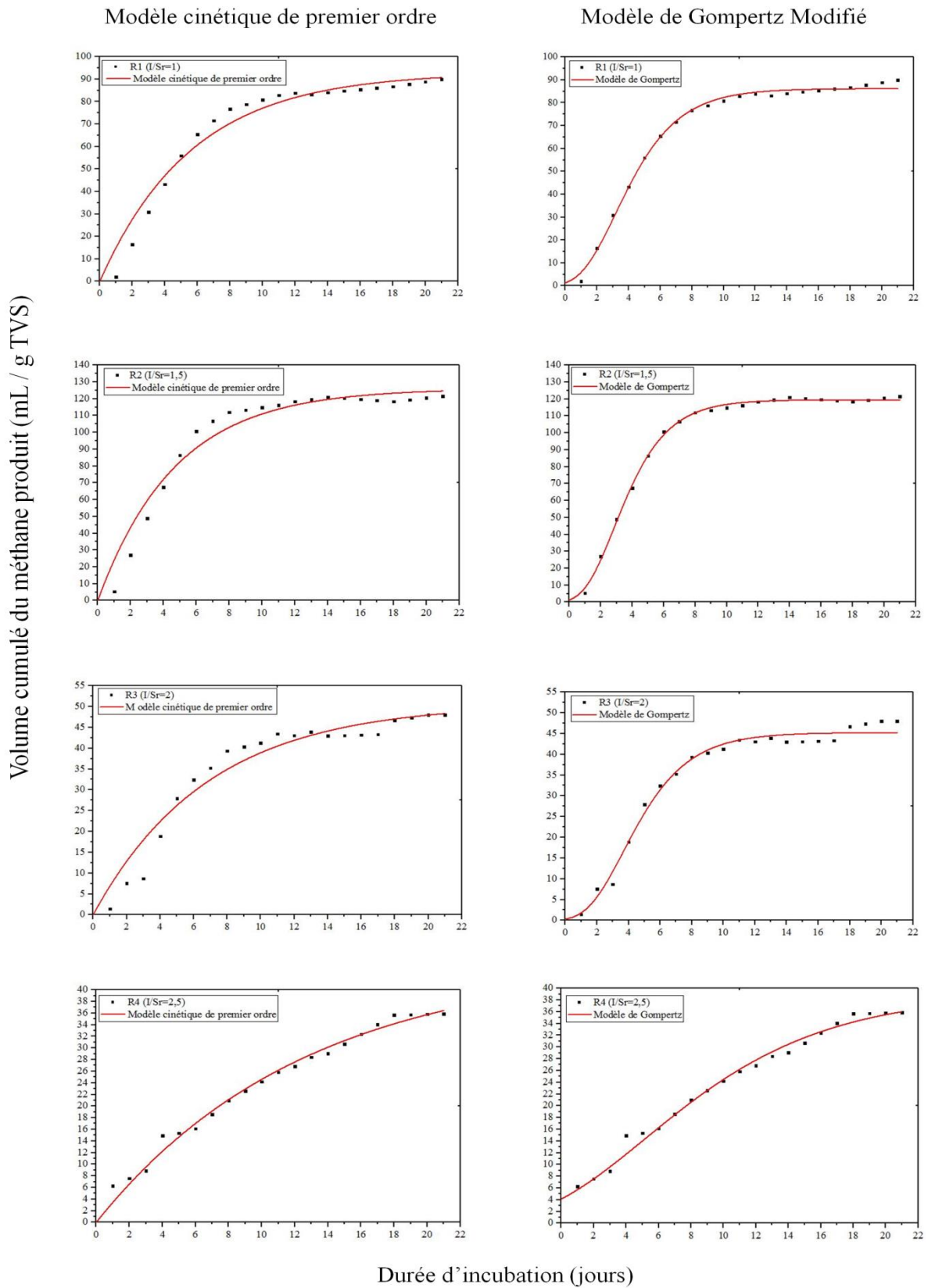


Figure 4. Résultats expérimentaux et simulés de la production cumulée en méthane utilisant le modèle cinétique de premier ordre et le modèle de Gompertz modifié

IV.2.4 Conclusion

Les résultats de cette recherche prouvent la faisabilité du procédé DA pour traiter les eaux usées de tannerie, assurant ainsi la protection de l'environnement, de plus, les eaux usées des tanneries peuvent être considérées comme une source d'énergie renouvelable à faible coût.

Une efficacité d'élimination de la DCO soluble voisine de 80% et un pourcentage en production de méthane de 60 % sont des résultats encourageants qui peuvent sans doute être améliorés en optimisant les conditions opératoires et en prétraitant le substrat dans le but de réduire la concentration d'inhibiteurs.

Cette recherche a démontré la dépendance intime entre le rapport I/S et la production de biogaz, à des rapports plus élevés ou plus faibles que 1.5, une différence importante dans la production résultera.

La détermination des paramètres cinétiques peut compléter les informations obtenues dans un test BMP. Dans cette étude le modèle de Gompertz modifié était le mieux adapté à décrire les données expérimentales. Bien que davantage l'application d'autres modèles cinétiques est recommandée pour bien comparé ces modèles non linéaires, à la fin, le choix du rapport optimal est critique car les eaux usées des tanneries sont riches en composés organiques et présentent une forte concentration d'inhibiteurs tels que le sulfure et le chrome. Donc, le processus pourrait facilement être surchargé et / ou inhibé et les résultats de performance seront en deçà des attentes provoquant ainsi la pollution de l'environnement et des pertes économiques.

Références

- [1] Boulanger A, Pinet E, Bouix M, et al. Effect of inoculum to substrate ratio (I/S) on municipal solid waste anaerobic degradation kinetics and potential. *Waste Manag.* 2012;32:2258–2265.
- [2] Eskicioglu C, Ghorbani M. Effect of inoculum/substrate ratio on mesophilic anaerobic digestion of bioethanol plant whole stillage in batch mode. *Process Biochem.* 2011;46:1682–1687.
- [3] Moset V, Al-zohairi N, Møller HB. The impact of inoculum source, inoculum to substrate ratio and sample preservation on methane potential from different substrates. *Biomass and Bioenergy.* 2015;83:474–482.
- [4] Angelidaki I, Alves M, Bolzonella D, et al. Defining the biomethane potential (BMP) of solid organic wastes and energy crops: A proposed protocol for batch assays. *Water Sci. Technol.* 2009;59:927–934.
- [5] Kim M, Speece RE. Aerobic waste activated sludge (WAS) for start-up seed of mesophilic and thermophilic anaerobic digestion. *Water Res.* 2002;36:3860–3866.
- [6] Mshandete A, Björnsson L, Kivaisi AK, et al. Enhancement of anaerobic batch digestion of sisal pulp waste by mesophilic aerobic pre-treatment. *Water Res.* 2005;39:1569–1575.
- [7] Zeng S, Yuan X, Shi X, et al. Effect of inoculum/substrate ratio on methane yield and orthophosphate release from anaerobic digestion of *Microcystis* spp. *J. Hazard. Mater.* 2010;178:89–93.
- [8] Slimane K, Fathya S, Assia K, et al. Influence of inoculums/substrate ratios (ISRs) on the mesophilic anaerobic digestion of slaughterhouse waste in batch mode: Process stability and biogas production. *Energy Procedia.* 2014;50:57–63.
- [9] Raposo F, Banks CJ, Siebert I, et al. Influence of inoculum to substrate ratio on the biochemical methane potential of maize in batch tests. *Process Biochem.* 2006;41:1444–1450.
- [10] Raposo F, Borja R, Rincon B, et al. Assessment of process control parameters in the biochemical methane potential of sunflower oil cake. *Biomass and Bioenergy.* 2008;32:1235–1244.
- [11] Sri Bala Kameswari K, Kalyanaraman C, Porselvam S, et al. Optimization of inoculum to substrate ratio for bio-energy generation in co-digestion of tannery solid wastes. *Clean Technol. Environ. Policy.* 2012;14:241–250.
- [12] Akyol Ç, Demirel B, Onay TT. Recovery of methane from tannery sludge: the effect of inoculum to substrate ratio and solids content. *J. Mater. Cycles Waste Manag.* 2015;17:808–815.
- [13] Veronica Cordoba, Monica Fernandez ES. The effect of different inoculums on anaerobic digestion of swine wastewater. *J. Environ. Chem. Eng.* 2016;4:115–122.
- [14] Lawal-Akinlami HA, Shanmugam P. Comparison of biochemical methane potential and methanogen morphology of different organic solid wastes co-digested anaerobically with treatment plant sludge. *Process Saf. Environ. Prot. Institution of Chemical Engineers;* 2017.
- [15] Othman MZ, Demirer GN, Materials A. Enhanced Nutrients Removal in Conventional Anaerobic Digestion Processes. *Int. J. Civ. Environ. Eng.* 2010;2:203–209.
- [16] Tada C, Yang Y, Hanaoka T, et al. Effect of natural zeolite on methane production for anaerobic digestion of ammonium rich organic sludge. *Bioresour. Technol.* 2005;96:459–464.

Chapitre IV : Résultats et discussions Partie expérimentale 2

- [17] Demirer GN, Chen S. Two-phase anaerobic digestion of unscreened dairy manure. *Process Biochem.* 2005;40:3542–3549.
- [18] Chen Y, Cheng JJ, Creamer KS. Inhibition of anaerobic digestion process: A review. *Bioresour. Technol.* 2008;99:4044–4064.
- [19] Choi E, Rim JM. Competition and inhibition of sulfate reducers and methane producers in anaerobic treatment. *Water Sci. Technol.* 1991;23:1259–1264.
- [20] Midha V, Dey A. Biological Treatment of Tannery Wastewater for Sulfide Removal. *Int. J. Chem. Sci.* 2008;6:472–486.
- [21] Córdoba V, Fernández M, Santalla E. The effect of substrate/inoculum ratio on the kinetics of methane production in swine wastewater anaerobic digestion. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2017;1–10.
- [22] Li Y, Feng L, Zhang R, et al. Influence of inoculum source and pre-incubation on bio-methane potential of chicken manure and corn stover. *Appl. Biochem. Biotechnol.* 2013;171:117–127.
- [23] Nielfa A, Cano R, Fdz-Polanco M. Theoretical methane production generated by the co-digestion of organic fraction municipal solid waste and biological sludge. *Biotechnol. Reports.* 2015;5:14–21.
- [24] Tian X, Wang C, Trzcinski AP, et al. Interpreting the synergistic effect in combined ultrasonication-ozonation sewage sludge pre-treatment. *Chemosphere.* 2015;140:63–71.
- [25] Donoso-Bravo A, Pérez-Elvira SI, Fdz-Polanco F. Application of simplified models for anaerobic biodegradability tests. Evaluation of pre-treatment processes. *Chem. Eng. J.* 2010;160:607–614.
- [26] Yoon YM, Kim SH, Shin KS, et al. Effects of substrate to inoculum ratio on the biochemical methane potential of piggery slaughterhouse wastes. *Asian-Australasian J. Anim. Sci.* 2014;27:600–607.

Effet de la coagulation chimique comme prétraitement sur la digestion anaérobie des eaux usées de tannerie

IV.3.1 Introduction

L'industrie de tannerie génère de grandes quantités de déchets riches en matière organique et en métaux lourds. Près de 70% des charges organiques polluantes en termes de demande chimique en oxygène (DCO) et de solides totaux sont engendrés par les processus de trempage, chaulage, dégraissage, décapage et de tannage des peaux brutes. En outre, les produits chimiques tels que les acides, les alcalis, les sels de chrome, les tanins, les solvants, les sulfures, les colorants, et de nombreux autres composés utilisés pour la transformation des peaux brutes en cuir commercial ne sont pas complètement fixés et ce retrouvent dans l'effluent [1].

Pour éliminer cette grande pollution des eaux usées de tannerie, des procédés biologiques, physiques et chimiques étaient utilisés avec succès par le passé [2–5], mais d'après la littérature, les traitements chimiques et biologiques, lorsqu'ils sont effectués séparément, ne sont pas suffisants pour réduire le niveau des contaminants dans les eaux usées de tannerie conformément aux réglementations nationales, alors qu'une combinaison de procédés physiques, chimiques et biologiques pourrait s'avérer efficace.

Par conséquent, le but de cette étude était de tester l'efficacité du processus de coagulation en tant que prétraitement des eaux usées de tannerie réelles pour les objectifs suivants :

- Réduire les concentrations des composés toxiques (chrome et sulfure) afin d'atteindre une valeur tolérable aux microorganismes du processus de digestion anaérobie, tout en évitant une élimination significative de la DCO qui, autrement, compromettrait la production de biogaz.
- Tester différentes concentrations du coagulant, et suivre le rendement d'élimination des composés toxiques.
- Suivre la caractérisation après coagulation des échantillons prétraités.
- Evaluer la biodégradation des eaux usées de tannerie prétraités et non-prétraité, par le suivi de la production de biogaz et sa composition.
- Evaluer la caractéristique finale des échantillons en termes d'élimination de la DCO et de la réduction des TS et TVS.
- Déterminer les paramètres cinétiques par la simulation des résultats de la production en méthane par trois modèles cinétiques (modèle de Gompertz modifié, la fonction logistique, et le modèle de Richards).

IV.3.2 Méthodes et Matériels

IV.3.2.1 Substrat

Les eaux usées de tannerie utilisées dans cette étude ont été collectées auprès de la SPA Tannery Manufacturer DMD située à Solofra, en Italie.

Les eaux usées générées par cette tannerie se composent du mélange des deux rejets issus des deux principales chaînes de traitement des peaux. Le premier provient de l'opération de pré-tannage qui comporte plusieurs étapes dont (le trempage, l'épilage, le chaulage, etc.), et le second provient de l'opération de tannage dont le tannage au chrome suivi de la teinture.

L'eau usée utilisée dans les expériences était obtenue en mélangeant des volumes égaux des deux rejets précédemment mentionnés, ce qui donne une proportion de 50:50 en volume (v / v). Le mélange résultant a été stocké à 4 °C dans le réfrigérateur avant son utilisation ultérieure. Les caractéristiques des eaux usées brutes sont indiquées dans le tableau 1, en considérant les intervalles de valeurs obtenues pour chaque paramètre durant cette recherche.

IV.3.2.2 Inoculum

Les boues activées secondaires provenaient de la ligne de retour des boues dans la station d'épuration située à Nola, en Italie, ont été utilisées pour préparer l'inoculum. En effet, les échantillons de boues ont été soumis à des périodes de famine de 15 à 30 jours avant le démarrage des expériences pour s'assurer de l'élimination totale de substrat résiduel. La pré-incubation était accomplie dans des réacteurs batch étanches à l'air, afin de garantir l'avènement des conditions anaérobies, à une température de 35 ± 2 °C pour s'assurer de l'adaptation des microorganismes aux conditions mésophiles[6].

Tableau 1 : Caractéristiques des eaux usées de tannerie et l'inoculum

Paramètres	Unité	Inoculum	Substrat
pH	-	7.05±0.01	3.23±0.01
TS	mg/L	25280±10	15650 ±10
TVS	mg/L	13600±7.7	5570±10
TVS/TS	%	53.79	35.59
DCOt	mg/L	51496.71±1.15	23718.67 ±0.01
DCOs	mg/L	18278.35±0.15	20612.50±0.01
NH ⁺ ₄	mg/L	775.27±5.14	229.01±14.55
SO ₄ ⁻²	mg/L	-	1309.5 ± 0.1
Cl ⁻	mg/L	-	4299.1±0.1
S ⁻²	mg/L	-	380.2±0.1
Cr totale	mg/L	-	150.1 ± 0.1
Lipides	g/Kg	-	129.86 ±0.01

IV.3.2.3 Prétraitement par coagulation et floculation

Dans cette étude, les eaux usées de tannerie ont d'abord été prétraitées par coagulation et ensuite utilisées comme substrat dans les essais de BMP potentiel de biométhane.

Chapitre IV Résultats et discussions : Partie expérimentale 3

Les processus de coagulation-floculation et de sédimentation étaient réalisés à l'aide d'un jar test (Jar Test, Digital Flocculator, Espagne) composé de six béciers de 1000 mL, dont le volume actif était de 800 mL.

L'optimisation de tous les paramètres affectant les performances du processus de coagulation (coagulant, dosage, pH et temps) n'était pas le but de cette étude et les valeurs optimales étaient prises de la littérature [7]. Par conséquent, le chlorure ferrique (FeCl_3) était utilisé comme coagulant et le pH optimal était fixé à 7,5.

Avant de réaliser le processus de coagulation, le pH des six échantillons a été ajusté à 7.5 en ajoutant une solution de NaOH (1 N). Ensuite, le coagulant FeCl_3 a été ajouté aux échantillons d'eaux usées de tannerie à différentes concentrations de 100, 200, 400, 600, 800 et 1000 mg/L. Après addition du coagulant, les échantillons ont été agités vigoureusement pendant 5 minutes à 100 tr / min, puis agités doucement pendant 15 minutes à 50 tr / min ; enfin, ils ont été laissés décanter pendant 3 heures. Après décantation, le surnageant liquide a été recueilli et analysé pour déterminer divers paramètres chimiques, principalement les concentrations de chrome et de sulfure, qui sont les principaux inhibiteurs présents dans les EUT.

IV.3.2.4 BMP Test

Le rapport de l'inoculum au substrat (I / S) utilisé dans les tests BMP était fixé à 1,5 en termes de solides volatils totaux (TVS) selon les résultats trouvés dans l'étude précédente.

Les tests de BMP étaient réalisés dans des bouteilles de sérum de la marque Schott (Allemagne) d'un volume totale de 1000 mL avec bouchons hermétiques équipées d'un système composé de tubes capillaires et de valves utiles pour collecter le biogaz. Différents volumes d'échantillons prétraités et non prétraités (en tant qu'échantillons témoins) d'eaux usées de tannerie ont été mélangés avec un volume fixe de boues anaérobies de 100 mL, avec le même rapport I / S pour tous les tests BMP. Micronutriments et des macronutriments ont également été ajoutés à chaque échantillon.

De plus, de l'eau du robinet a été ajoutée pour constituer un volume de travail final de 600 ml. Les quantités d'eaux usées de tannerie, d'inoculum, d'eau du robinet et de solution nutritive utilisées pour chaque test de BMP sont énumérées dans le tableau 2.

La procédure pour la préparation des tests BMP est bien détaillée dans le chapitre méthodes et matériels dans la section III.4.

Tous les tests de BMP ont été étiquetés avec les abréviations comme suit : les essais avec des eaux usées de tannerie prétraitées par coagulation avec 1000, 800, 600 et 400 mg/L de FeCl_3 ont été nommés R1, R2, R3 et R4, respectivement.

Les bouteilles ont été incubées à 35°C dans un bain-marie à température contrôlée. La production journalière de biogaz a été mesurée par la technique de déplacement du liquide.

Chapitre IV Résultats et discussions : Partie expérimentale 3

Tableau 2 : Composition des BMP test

BMP test	TVS (mg/L)	Volume (mL)	Eau de robinet (mL)	Nutriments (mL)
Inoculum (blanc)	13600±10	100±1	480±1	20±0.5
Non-prétraité	5570±10	163±1	317±1	20±0.5
R1 (1000 mgFeCl ₃ /L)	2180±10	415±1	64±1	20±0.5
R2 (800 mgFeCl ₃ /L)	2730±10	332±1	148±1	20±0.5
R3 (600 mgFeCl ₃ /L)	3250±10	279±1	201±1	20±0.5
R4 (400 mgFeCl ₃ /L)	3760±10	142±1	239±1	20±0.5

IV.3.3 Résultats et discussions

IV.3.3.1 Effet de la coagulation sur l'élimination des inhibiteurs

Les composés toxiques peuvent avoir un impact sur le traitement biologique des eaux usées de tannerie. L'objectif de cette étude en premier lieu était d'étudier l'effet des concentrations du coagulant sur la réduction du chrome et les sulfures.

Les concentrations initiales de chrome total et de sulfure dans les eaux usées de tannerie étaient de 150 et 380 mg / L, respectivement. L'efficacité d'élimination résultant du processus de coagulation était de l'ordre de 0,44 à 29,38% pour le Cr total et de 2,38 à 19% pour le S²⁻, respectivement, la figure 1 regroupe les résultats trouvés pour les deux composés pour chaque concentration de coagulant utilisée.

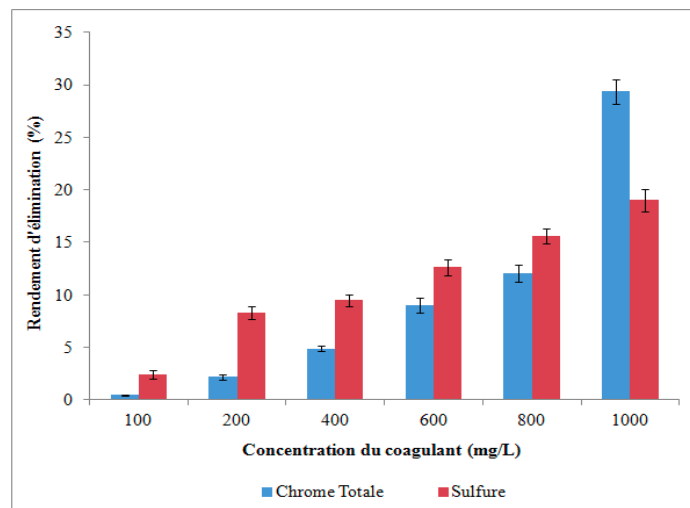


Figure 1. Rendement d'élimination du chrome et du sulfure pour les différentes concentrations de coagulant

Les faibles doses de FeCl₃ de 100 et 200 mg /L n'ont pas eu un effet remarquable sur l'élimination du chrome total et les sulfures. En effet, les concentrations élevées du chrome et du sulfure combinées à la faible concentration du coagulant utilisée seraient la raison de ce

Chapitre IV Résultats et discussions : Partie expérimentale 3

résultat insatisfaisant par rapport aux résultats d'études similaires. Song et al[8] avaient obtenu un rendement d'élimination de 80 et 85% pour le chrome total et le sulfure respectivement, en utilisant une concentration de 800 mg/L FeCl_3 sur les eaux usées de tannerie avec une concentration initiale de 12 mg/L de chrome total et 100 mg/L de sulfure. Chowdhury et al [9] avait démontré qu'une concentration de FeCl_3 de 150 mg/L traitant une eau usée de tannerie par coagulation et filtration, avait donné un rendement d'élimination de 78, 92, 100, et 88 % pour la DBO, la DCO, les TSS, et le SO_4^{2-} respectivement. Pour l'élimination du chrome total le traitement à atteint un pourcentage de 96% (où les concentrations finales en chrome variant entre 9.82 et 0.63 mg/L). Le sulfate d'alumine combiné à des polymères cationiques et anioniques étaient utilisés par Sajjad et Javed [10] dans le traitement des EUT, où la concentration optimale de l'aluminium était de 100 mg/L en $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ avec 5 mg/L du polymère C-496. Le rendement d'élimination du chrome total était de 98,4%, La combinaison de l'aluminium avec un polymère anionique approprié A-100 avait abouti à 99,7% d'élimination du chrome.

Les concentrations de coagulant testées (c'est-à-dire de 100 à 1000 mg/L FeCl_3) avait un effet proportionnel sur l'élimination de la DCO totale : une élimination de 0,86% a été obtenue en utilisant la faible concentration du coagulant (100 mg/L), alors qu'une réduction de 28,80% résultait du dosage le plus élevé (c'est-à-dire 1000 mg/L). Donc, 1000 mg/L de FeCl_3 ont entraîné une diminution significative du taux de la matière organique dans les eaux usées de tannerie, réduisant ainsi son potentiel de produire du biogaz. Dans cette étude, le but du procédé de coagulation était d'éliminer partiellement les composés toxiques des eaux usées de tannerie, plutôt que d'essayer de les éliminer totalement comme c'est habituellement le cas pour démontrer l'efficacité de la méthode de traitement comme mentionné auparavant.

En fait, l'objectif du processus était de réduire la concentration des composés toxiques jusqu'à une valeur légèrement inférieure au seuil d'inhibition du processus anaérobie et simultanément éviter une réduction extrêmement élevée de la DCO. Les résultats expérimentaux ont montré que la gamme optimale de dosage du coagulant pour atteindre ce but était de 600-800 mg/L de FeCl_3 . Cette gamme avait résulté en le meilleur compromis entre une réduction significative du chrome et du sulfure avec une élimination relativement faible de la matière organique (c.-à-d., DCO) qui est la source de production du biogaz.

IV.3.3.2 Biodégradabilité des eaux usées des tanneries (prétraitées et non prétraitées)

Les courbes de production spécifique cumulée de biogaz des échantillons d'eaux usées de tannerie prétraités à différentes concentrations de coagulant sont montrées dans la figure 2.

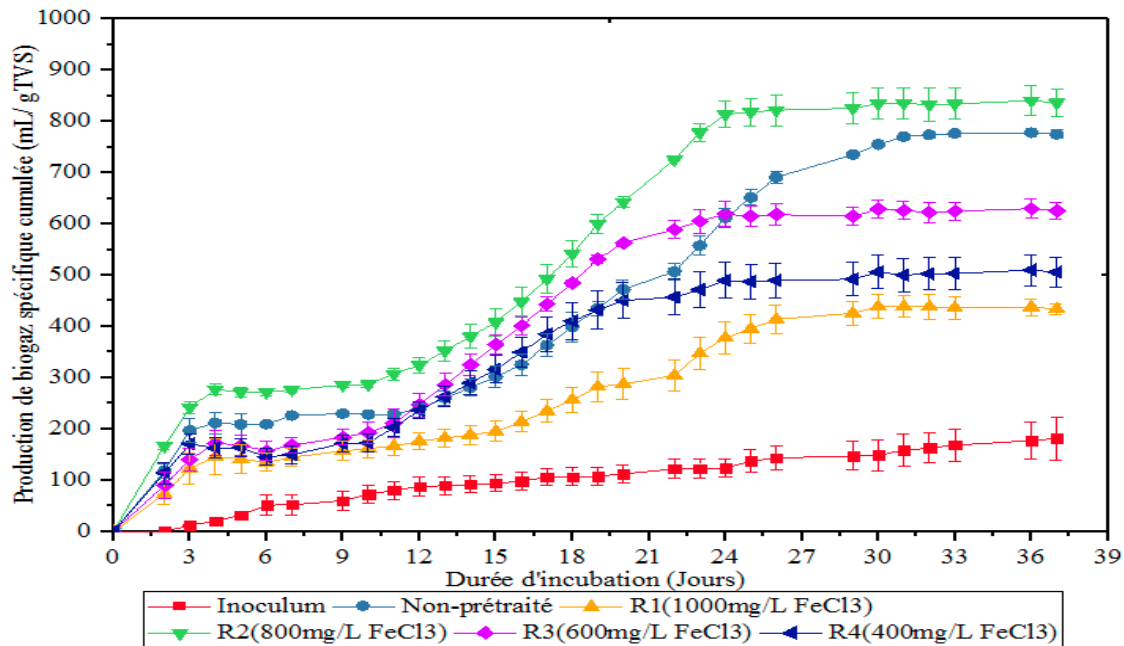


Figure 2. Volume spécifique du biogaz cumulé produit en fonction du temps

Les résultats montrent qu'une partie des composés organiques contenus dans les eaux usées de tannerie sont immédiatement consommés par les microorganismes. Après durée de 3 jours où la production de biogaz était élevée ; la production de biogaz s'était presque arrêtée du 4^{ème} au 12^{ème} jour d'incubation. La production cumulée de biogaz montre une tendance similaire à celles obtenues à partir de déchets riches en lipides. L'inhibition de la production de biogaz du 4^e au 12^e jour pourrait être attribuée à la formation rapide d'acides gras volatils et / ou d'acides gras à longue chaîne. Selon l'étude de Cirne et al [11] sur la digestion anaérobie des déchets riches en lipides, la courbe de production en méthane de ces déchets observée était similaire à celle trouvée dans cette études, avec une phase initiale de latence dans la production de méthane observée pour tous les essais qui était attribuée à une inhibition évidente du processus biologique survenue en raison de la teneur élevée des acides gras de longue chaîne (LCFA).

Les eaux usées de tannerie utilisées dans les tests BMP étaient caractérisées par une teneur élevée en lipides qui favorise la formation des LCFA et des AGV.

Le substrat prétraité avec 1000 mg de FeCl₃ (test R1) avait montré une production de biogaz spécifique la plus faible (434 mL de biogaz/g TVS ajouté) après plus que 30 jours d'incubation. Malgré que le traitement à cette concentration avait montré les plus hauts rendements d'élimination des inhibiteurs (29.38% pour le Cr total et 19% pour le S⁻²). Ceci est dû à plusieurs facteurs : la réduction de la DCO la plus élevée (c.-à-d. 28.80%) obtenue par coagulation de plus la digestion anaérobie était probablement inhibée par la présence du Fer résiduel. D'après Matheri et al [12] la concentration du Fe pouvant réduire la production de biogaz est de 10 mg /L.

Dans la combinaison de la coagulation et de la DA, une concentration de 800 mg FeCl₃/L avait amélioré la production spécifique de biogaz (test R2), les résultats de cette étude sont en accord avec les résultats rapportés par Song et al [8] et Ruiz-Aguilar et al [13].

Avec une telle concentration de coagulant, la production spécifique de biogaz était de 837 mL biogaz/g TVS ajoutés, après 24 jours (sur une période de traitement de 37 jours) d'incubation :

Chapitre IV Résultats et discussions : Partie expérimentale 3

une augmentation de plus que 10% de la production de biogaz et une diminution de 25% du temps d'incubation étaient obtenues en comparaison au substrat non prétraité (c'est-à-dire, les eaux usées brutes de tannerie). Smaoi et al [14] trouvaient que le prétraitement des Lixiviats par coagulation, avec une concentration de 0.8 g/L de FeCl_3 aurait généré un volume de biogaz de 370 mL/g DCO plus que l'échantillon sans prétraitement.

Les résultats optimaux de la production de biogaz dans cette étude étaient obtenus lorsque les concentrations de chrome total et sulfure étaient réduits par coagulation de 12 et 16%, respectivement, pour atteindre des concentrations finales de 137 et 320 mg/L, respectivement. Bien que la concentration de 800 mg/L de FeCl_3 avait éliminé plus de DCO que la concentration de 400 mg/L, il n'en demeure pas moins que le substrat prétraité par la faible concentration de coagulant avait donné une faible production de biogaz. Avec un rendement d'élimination du chrome total et du sulfure de 4.86 et 9.47%, respectivement, ce rendement n'était pas suffisant pour prévenir l'effet inhibiteur sur le processus biologique. Le volume cumulatif de biogaz était donc inférieur à la valeur obtenue pour le test R2 et il était égal à 506 mL/ g TVS ajouté.

Une concentration de FeCl_3 de 600 à 800 mg/L était donc capable de réduire le chrome total et le sulfure à une concentration de 137-148 et 320-332 mg/L, respectivement. L'intervalle de FeCl_3 pourrait être défini comme la plage optimale du coagulant dans le processus de coagulation et floculation en prétraitement des eaux usées de tannerie en amont de la digestion anaérobie.

IV.3.3.3 Composition du biogaz

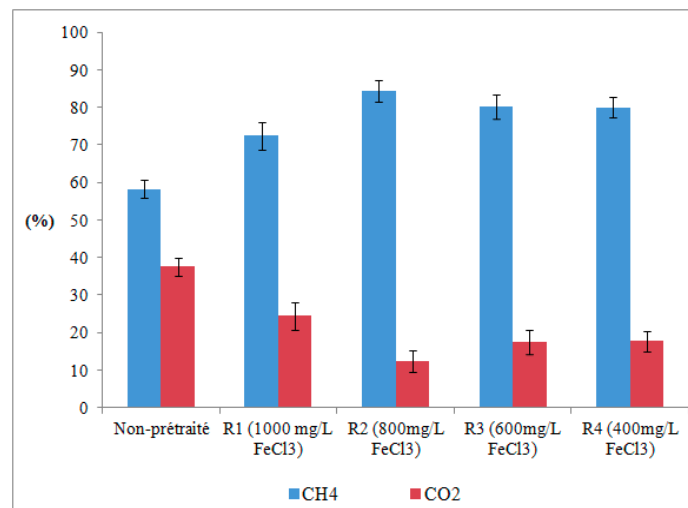


Figure 3. Composition du biogaz (%)

La figure 3 regroupe les résultats de la composition du biogaz moyenne, en termes de CO_2 et de CH_4 , collectés à partir des batch des tests BMP : les résultats montraient que les échantillons prétraités avaient généré un biogaz plus riche en méthane que dans le non-prétraité. Dans tous les échantillons prétraités, le pourcentage en méthane était d'environ 80% avec un maximum de 84% pour les échantillons prétraités avec 800 mg/L de FeCl_3 (test R2). En revanche, le contenu de méthane dans l'échantillon non-prétraité était de 58%. Ces résultats sont en accord avec ceux publiés par Cirne et al [11] où les déchets riches en lipides sont très attractifs pour

Chapitre IV Résultats et discussions : Partie expérimentale 3

la DA et la Co-digestion en raison du taux plus élevé de méthane dans le biogaz produit par rapport aux protéines ou aux glucides.

IV.3.3.4 L'efficacité d'élimination de la DCO totale

L'élimination de la DCO est un paramètre couramment utilisé pour évaluer les performances du processus biologique [9].

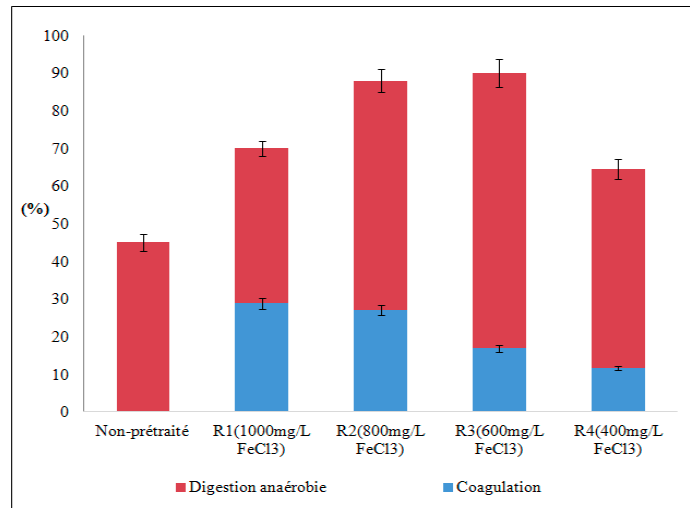


Figure 4. Rendement d'élimination de la DCOt par la combinaison de la coagulation et la digestion anaérobie

Les résultats en termes d'élimination de la DCO totale sont rapportés sur la figure 4. L'échantillon prétraité avec 800 mg/L de FeCl₃ (Test R2) à donner un rendement d'élimination maximale de 88% après le traitement (combinaison de la coagulation avec la DA), alors que pour l'échantillon prétraité avec 1000 mg/L de coagulant (test R1) le rendement était de 70%, avec cependant presque la moitié était due à la coagulation et représente donc une perte de matière organique pouvant être utilisée dans la digestion anaérobie. D'après une étude de Arimi et al [15] sur la combinaison de la coagulation et la digestion anaérobie traitant des eaux usées des mélasses, qu'une concentration de 1.6 g/L de FeCl₃ avait amélioré la réduction de la DCO jusqu'à 63%.

Pour les eaux usées de tannerie prétraitées avec 400 mg/L de FeCl₃ (Test R4), le rendement d'élimination de la DCO était le plus faible de 64,6%.

Ce résultat est similaire à celui obtenu avec les eaux usées de tannerie non prétraitées. En fait, le rendement d'élimination de la DCO de l'échantillon non-prétraité était d'environ 45% avec la DA seule. Par ailleurs, la combinaison des deux procédés, coagulation et DA, avec une concentration du coagulant de 800 mg FeCl₃/L, avait amélioré ce pourcentage d'efficacité d'élimination de 43 %.

Les résultats obtenus en termes de production de biogaz ainsi que d'élimination de la DCO (Figures 2-4) montrent l'efficacité de la coagulation en tant que prétraitement pour les eaux usées de tannerie à l'amont du traitement biologique.

Chapitre IV Résultats et discussions : Partie expérimentale 3

IV.3.3.5 L'efficacité d'élimination des solides et des solides volatiles totaux

Les figures 5 et 6 montrent les résultats obtenus après la combinaison des deux procédés (coagulation et digestion anaérobie) sur le rendement de réduction des TS et les TVS, et l'efficacité du prétraitement sur l'élimination de ces deux paramètres.

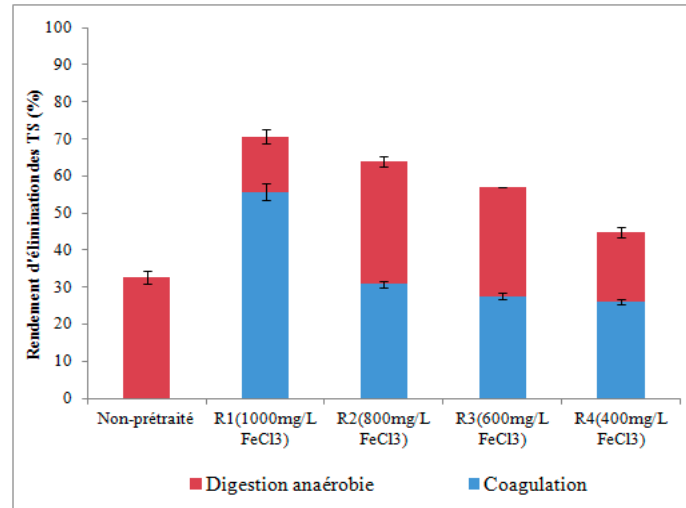


Figure 5. Rendement d'élimination des solides totaux après les deux traitements (la coagulation et la digestion anaérobie)

Les pourcentages d'élimination des TS après la coagulation augmentent avec l'augmentation de la concentration du coagulant utilisé, avec une concentration de 1000 mg/L de FeCl₃ l'élimination avait atteint les 55.7%, tandis que pour la faible dose du coagulant elle ne dépasse pas les 26.12%.

La digestion anaérobie seule a donné une élimination des TS de 32.57%, et la combinaison des deux traitements a amélioré les pourcentages pour tous les échantillons prétraités. Les valeurs trouvées étaient comme suit : 70.63, 63.78, 56.92 et 44.74% pour les concentrations R1, R2, R3, et R4 respectivement. Il faut souligner, par ailleurs, que la quote part de la coagulation, en tant que prétraitement, dans l'élimination de la DCO augmente avec l'augmentation de la concentration du coagulant. En effet, pour le test R1, utilisant la plus grande concentration de coagulant testée (1000 mg/L) avait donné le rendement d'élimination le plus important (55.7%). Cependant, ce n'était, par ailleurs, pas le but de l'utilisation de la coagulation mais plutôt pour une élimination partielle des contaminants, afin de pouvoir bien valoriser sa combinaison dans le traitement des eaux usées de tannerie.

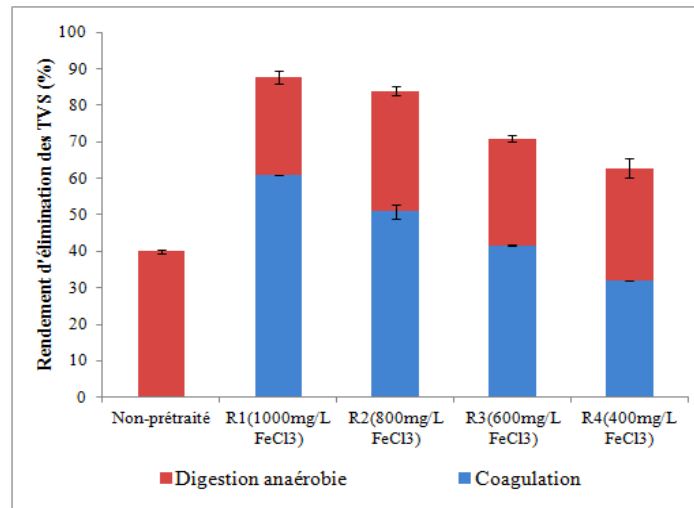


Figure 6. Rendement d'élimination des solides volatiles totaux après les deux traitements (la coagulation et la digestion anaérobie)

Les résultats des rendements trouvés après la combinaison de la coagulation et la DA en termes d'élimination des TVS sont montrés dans la figure 6.

Il est remarquable l'effet du prétraitement par coagulation des eaux usées de tannerie sur l'élimination finale des TVS. Le procédé de la DA seul avait donné un rendement d'élimination qui ne dépassait pas les 40% tandis que pour les échantillons prétraités le rendement d'élimination avait augmenté. Vu que le prétraitement avait réduit les concentrations des composés toxiques (Cr et S⁻²) cela s'était reflété sur l'augmentation de l'élimination des contaminants, augmentant l'effet de réduction des TVS par la digestion anaérobie.

La combinaison avait augmenté l'élimination à 87.80, 84.01, 70.97, et 62.85% pour les tests R1, R2, R3, et R4 respectivement.

IV.3.3.6 Simulations des résultats de production en méthane par les modèles cinétiques

Le processus de digestion anaérobie était formulé par plusieurs chercheurs par le modèle cinétique de premier ordre, mais d'après les résultats trouvés dans la section précédente, il s'avère que ce modèle n'est pas trop représentatif de la production en méthane par la digestion des eaux usées de tannerie. Pour cela trois modèles étaient suggérés pour la simulation de la production en méthane dans cette étude : le modèle de Gompertz modifié, la fonction Logistique et le modèle de Richards.

Ils ont été appliqués pour montrer l'effet de la réduction des inhibiteurs par la coagulation sur la cinétique de la production cumulée en méthane. Les modèles proposés par Zwietering et al[16] ont été appliqués pour déterminer les paramètres suivant : le volume ultime de production de méthane (A), le taux de production maximale de méthane (μ_m) la durée de la phase de latence (λ). Les paramètres cinétiques de la production de méthane ont été prédits sur la base des données cumulatives de production de méthane obtenues à partir des expériences comme indiqué dans le tableau 3.

La figure 7 montre l'ajustement des modèles (trait rouge) avec les données expérimentales (les points) pour les eaux usées de tannerie prétraitées et sans prétraitement.

Chapitre IV Résultats et discussions : Partie expérimentale 3

En général, il y a un accord global entre tous les modèles et les données expérimentales. En comparant les modèles cinétiques (MG, FL, et MR), le meilleur ajustement a été obtenu en utilisant le modèle de Richards qui a atteint la meilleure valeur du coefficient de corrélation (R^2) dans tous les cas (au-dessus de 0,991), ce qui signifie que ce modèle pourrait bien prédire les paramètres cinétiques de la digestion anaérobie des eaux usées de tannerie.

Les résultats du coefficient de corrélation (R^2) utilisant le modèle de Gompertz modifié a donné des valeurs allant de 0,961 à 0,993, alors que la fonction Logistique a donné un R^2 compris entre 0,974 et 0,992 et finalement, R^2 pour le modèle de Richards de 0,991 à 0,997 (voir tableau 3).

Le coefficient de corrélation donne un avis préliminaire sur le modèle qui a donné le meilleur ajustement, et vu que le modèle de Gompertz modifié avait les valeurs de R^2 les plus faibles, il est clair que ce modèle ne donne pas des résultats adéquats de la digestion anaérobie des eaux usées de tannerie.

Dans la figure 7, les trois modèles ne simulent pas bien les résultats expérimentaux au début des expériences, en sous-estimant la production de méthane et le point d'accélération. Les formes des courbes de production de méthane cumulée dans cette étude sont plutôt des courbes étagées. Tandis que ces modèles cinétiques sont plutôt de la forme S étendus. Mais après le démarrage de la phase exponentielle, il y a en général, un accord global entre tous les modèles et les données expérimentales. Il faut noter qu'il y a de faibles sous estimations et surestimations de la production de méthane cumulée par le modèle de Gompertz modifié et la fonction logistique dans la phase exponentielle, tandis que pour le modèle de Richards, la prédiction des valeurs simulées sont toutes en accord avec les résultats expérimentaux pour tous les échantillons prétraités et non-prétraité.

D'après les résultats présentés au tableau 3 (a), le volume ultime en méthane du modèle Gompertz modifié (MG) est toujours supérieur aux valeurs expérimentales obtenues. En fait, MG a surestimé la valeur de "A" de 31.02% pour l'échantillon non-prétraité. Cependant, pour les prétraités, la surestimation a diminué jusqu'à 21.77, 16.89, 5.55% pour l'échantillon prétraité par 1000,800, et 600 mg $FeCl_3/L$ respectivement. Pour la fonction logistique (tableau 3 (b)), la différence entre le volume maximal cumulé de méthane expérimental et la valeur de « A » varie entre 10.69 et 2.07%, ce qui est inférieur aux résultats de MG. Patil et al [17] signalées des erreurs jusqu'à 8,7% lors de la prédiction des volumes cumulés de méthane en utilisant des courbes de croissance sigmoïde pour le traitement des Jacinthe d'eau.

Le modèle de Richards a mieux simulé les données expérimentales que MG et FL. Le MR a fourni un ajustement visuel adéquat ainsi qu'un R^2 élevé (0,997), la surestimation des volumes ultimes en méthane calculées à partir des données expérimentales ne dépasse pas les 0.1%. Même remarque faite par Altas [18] sur l'étude de la cinétique de la production de méthane par les boues granulaires, utilisant les mêmes modèles.

Pour le substrat prétraité par une concentration de 400 mg $FeCl_3$, les trois modèles prédisent bien la production de méthane cumulé dans les phases exponentielle et stationnaire. Ce qui montre que cette concentration a amélioré le taux de production de méthane sans pour autant changer la quantité de la matière biodégradation du substrat traité. Par contre la concentration

Chapitre IV Résultats et discussions : Partie expérimentale 3

optimale dans le prétraitement par coagulation chimique (800 mg FeCl₃/L) a augmenté la quantité de substrat biodégradable et à améliorer l'augmentation du taux de production de méthane en même temps.

D'après Jianghao et al [19] des valeurs plus élevées de μ_m signifient une plus grande efficacité de digestion. D'après les résultats du tableau 3, le taux maximal de production spécifique de méthane (μ_m) a augmenté pour les concentrations inférieure de 1000 mg de FeCl₃/L, ce qui montre bien qu'un prétraitement par coagulation des eaux usées de tannerie avec une concentration du coagulant supérieure à 800 m/L influence la DA, en réduisant le taux de production de méthane.

Le taux maximal de production spécifique de méthane (μ_m) a augmenté après le prétraitement dans les trois modèles. Les valeurs de μ_m simulées pour les trois modèles sont comme suit : ils vont de 17.01 à 28.53 [mL / (gTVS * jours)] pour MG, de 19.81 à 31.99 [mL / (gTVS * jours)] pour FL et de 28.61 à 43.70 [mL / (gTVS * jours)] pour MR.

De plus, μ_m a été calculé directement à partir de la pente de la phase exponentielle des courbes expérimentales de production de méthane et les résultats sont les suivants : 21.21 mL / (gTVS / jour), pour l'échantillon non prétraité, et 17.24, 41.71, 31.30, et 28.37 mL / (gTVS / jour) pour ceux prétraités par 1000, 800, 600, et 400 mg FeCl₃/L respectivement. Ces résultats sont proches de ceux déterminés par le modèle de Richards, qui confirment à nouveau que le modèle de Richards représentait bien la production de méthane, des eaux usées de tannerie prétraitées par la coagulation chimique.

Chapitre IV Résultats et discussions : Partie expérimentale 3

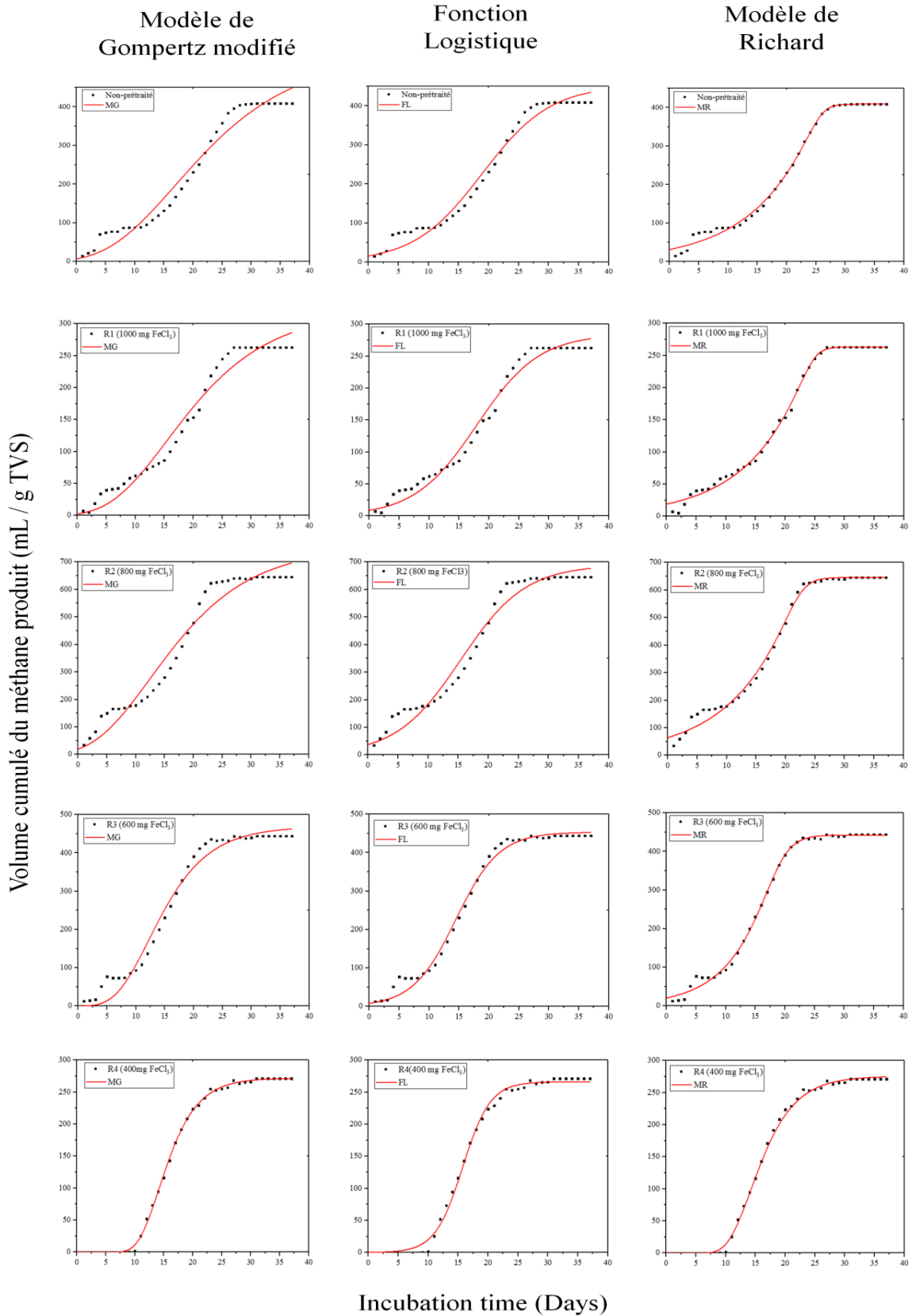


Figure 7. Simulation des modèles avec la production de méthane avec et sans prétraitement thermal (modèle Gompertz = MG ; fonction Logistique= FL ; modèle Richard= MR).

Chapitre IV Résultats et discussions : Partie expérimentale 3

Tableau 3 : Paramètres cinétiques estimés avec le modèle modifié de Gompertz (a), la fonction logistique (b) et le modèle de Richards (c)

BMP test	Y (mL/gTVS)	A (mL/gTVS)	μ [mL/(gTVS*jour)]	λ (Jour)	R ²	r
Modèle de Gompertz Modifié						
(a)						
Non-prétraité	409.16±33.22	536.01±41.31	17.01±0.130	5.36±0.007	0.968	-
R1 (1000 mg FeCl ₃)	262.84±19.40	320.077 ±17.87	11.93±0.065	5.66±0.0002	0.972	-
R2 (800 mg FeCl ₃)	645.32±29.78	754.34±38.50	28.53±0.140	2.83±0.002	0.961	-
R3 (600 mg FeCl ₃)	444.21±20.89	468.91±10.32	29.96±0.037	6.46±0.0006	0.980	-
R4 (400 mg FeCl ₃)	271.16±10.60	271.77±3.18	27.33±0.011	10.54±0.05	0.993	-
La fonction logistique						
(b)						
Non-prétraité	409.16±33.22	452.92±13.72	19.81±0.040	7.79±0.0.008	0.981	-
R1 (1000 mg FeCl ₃)	262.84±19.40	284.474±6.87	13.62±0.020	7.52±0.005	0.984	-
R2 (800 mg FeCl ₃)	645.32±29.78	688.83±17.40	31.99±0.040	4.62±0.006	0.974	-
R3 (600 mg FeCl ₃)	444.21±20.89	453.43±4.93	31.38±0.014	7.24±0.007	0.992	-
R4 (400 mg FeCl ₃)	271.16±10.60	266.12±3.39	28.83±0.160	11.14±0.006	0.990	-
Modèle de Richards						
(c)						
Non-prétraité	409.16±33.22	409.21±3.97	28.61±0.66	8.60±0.32	0.994	10.41±1.78
R1 (1000 mg FeCl ₃)	262.84±19.40	263.10±2.20	19.52±0.058	10.34±0.31	0.995	10.91±3.11
R2 (800 mg FeCl ₃)	645.32±29.78	645.320±6.10	43.70±0.024	8.57±0.28	0.991	8.40±0.29
R3 (600 mg FeCl ₃)	444.21±20.89	442.39±2.73	36.48±0.033	7.61±0.70	0.997	4.59±0.60
R4 (400 mg FeCl ₃)	271.16±10.60	275.55±4.33	29.91±0.64	9.56±0.30	0.993	0.96±0.26

IV.4 Conclusion

Cette étude a montré les avantages du prétraitement des eaux usées de tannerie par coagulation sur la digestion anaérobie. L'objectif de cette étude était de réduire les concentrations des deux principaux inhibiteurs du processus biologique (c'est-à-dire, le chrome total et le sulfure) et éviter la réduction de la DCO.

La combinaison des deux procédés (coagulation + DA) pour le traitement des eaux usées de tannerie a entraîné une augmentation de la production de biogaz de plus que 10% et une élimination de la DCO totale d'environ 90%.

La concentration optimale de FeCl_3 de prétraitement par coagulation était située entre 600-800 mg/L, selon les résultats obtenus dans cette étude. Cet intervalle de concentrations avait permis d'atteindre une réduction suffisante du chrome et du sulfure pour atténuer leurs effets inhibiteur, de manière significative, sur le processus biologique.

Ce travail a, également, confirmé l'utilité de l'utilisation des modèles cinétiques pour estimer et comparer les paramètres cinétiques du processus de digestion anaérobie. Le modèle de Richards représentait mieux les données expérimentales de la production de méthane en comparaison avec les modèles de Gompertz modifié ainsi que la fonction logistique dans le cas de la DA des eaux usées de tannerie.

De plus, Cette étude a montré l'efficacité du prétraitement par coagulation dans l'élimination partielle des composés inhibiteurs, toutefois, des quantités importantes de matière organique étaient également éliminées autrement elles seraient transformées en biogaz. Ceci peut rendre le procédé de digestion anaérobie peu rentable en production d'énergie. C'est pour cela que d'autres prétraitements seraient étudiés pour éviter la perte de la matière organique et ainsi bien mettre en évidence les avantages de la DA.

Références

- [1] Islam B, Musa A, Ibrahim E, et al. Evaluation and Characterization of Tannery Wastewater. *J. For. Prod. Ind.* 2014;3:141–150.
- [2] Murugananthan M, Raju GB, Prabhakar S. Separation of pollutants from tannery effluents by electro flotation. *Sep. Purif. Technol.* 2004;40:69–75.
- [3] Farabegoli G, Carucci A, Majone M, et al. Biological treatment of tannery wastewater in the presence of chromium. *J. Environ. Manage.* 2004. p. 345–349.
- [4] Abass Esmaeili AM nia and RV. Chromium (III) Removal and Recovery from Tannery Wastewater by Precipitation Process. *Am. J. Appl. Sci.* 2005;2:1471–1473.
- [5] Santosa SJ, Siswanta D, Sudiono S, et al. Chitin-humic acid hybrid as adsorbent for Cr(III) in effluent of tannery wastewater treatment. *Appl. Surf. Sci.* 2008;254:7846–7850.
- [6] Angelidaki I, Alves M, Bolzonella D, et al. Defining the biomethane potential (BMP) of solid organic wastes and energy crops: A proposed protocol for batch assays. *Water Sci. Technol.* 2009;59:927–934.
- [7] Song Z, Williams CJ, Edyvean RGJ. Treatment of tannery wastewater by chemical coagulation. *Desalination.* 2004;164:249–259.
- [8] Song Z, Williams CJ, Edyvean RGJ. Coagulation and Anaerobic Digestion of Tannery Wastewater. *Process Saf. Environ. Prot.* 2001;79:23–28.
- [9] Chowdhury M, Mostafa MG, Biswas TK, et al. Treatment of leather industrial effluents by filtration and coagulation processes. *Water Resour. Ind.* 2013;3:11–22.
- [10] Haydar S, Aziz JA. Coagulation-flocculation studies of tannery wastewater using combination of alum with cationic and anionic polymers. *J. Hazard. Mater.* 2009;168:1035–1040.
- [11] Cirne DG, Paloumet X, Björnsson L, et al. Anaerobic digestion of lipid-rich waste- Effects of lipid concentration. *Renew. Energy.* 2007;32:965–975.
- [12] Matheri AN, Belaid M, Seodigeng T, et al. The role of trace elements on anaerobic co-digestion in biogas production. *Lect. Notes Eng. Comput. Sci.* 2016;2224.
- [13] Ruiz-Aguilar GML, Lovanh N, Camarena-Aguilar EA, et al. The effect of electron acceptors on biogas production from tannery sludge of a Mexican wastewater plant. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 2015;12:3479–3488.
- [14] Smaoui Y, Mlaik N, Bouzid J, et al. Improvement of anaerobic digestion of landfill leachate by using coagulation-flocculation, Fenton's oxidation and air stripping pretreatments. *Environ. Prog. Sustain. Energy.* 2018;37:1041–1049.
- [15] Arimi MM, Zhang Y, Gtz G, et al. Treatment of melanoidin wastewater by anaerobic digestion and coagulation. *Environ. Technol. (United Kingdom).* 2015;36:2410–2418.
- [16] Zwietering MH, Jongenburger I, Rombouts FM, et al. Modeling of the bacterial growth curve. *Appl. Envir. Microbiol.* 1990;56:1875–1881.
- [17] Jagadish H. Patil, Malourdu Antony Raj, P. L. Muralidhara, S. M. Desai and GKMR. Kinetics of Anaerobic Digestion of Water Hyacinth Using Poultry Litter as Inoculum. *Int. J. Environ. Sci. Dev.* 2012;3:3–7.
- [18] Altaş L. Inhibitory effect of heavy metals on methane-producing anaerobic granular sludge. *J. Hazard. Mater.* 2009;162:1551–1556.
- [19] Li J, Zhang R, Siddhu MAH, et al. Enhancing methane production of corn stover through a novel way: Sequent pretreatment of potassium hydroxide and steam explosion. *Bioresour. Technol.* 2015;181:345–350.

Effet du prétraitement alcalin sur la digestion anaérobie des eaux usées des tanneries : étude expérimentale et modélisation de la cinétique de production du méthane

IV.4.1 Introduction

Le méthane produit à partir de la digestion anaérobie est communément considéré comme une énergie renouvelable, candidat prometteur pour remplacer, dans un proche avenir, les combustibles fossiles comme source d'énergie et, par conséquent, contribuer positivement à la conservation de l'environnement [1]. La nécessité de maximiser le taux de conversion des déchets organiques en biogaz et de diminuer simultanément le temps de traitement a encouragé les études visant à augmenter la biodégradabilité des déchets organiques et à réduire la quantité des composés toxiques et récalcitrants éventuellement présentes.

Ces études ont mis en évidence l'efficacité et la commodité des prétraitements avant la digestion anaérobie, en effet, les prétraitements améliorent la solubilisation des substrats et améliorent par conséquent les performances du processus biologique [2]. Un effet secondaire du prétraitement, mais non moins important, est l'élimination des agents inhibiteurs qui peuvent, s'ils restent présents, réduire les avantages dérivés du processus de la digestion anaérobie en se concentrant sur le composé inhibiteur principal présent dans les eaux usées de tannerie (c.-à-d. le Cr). Divers prétraitements se sont avérés efficaces pour éliminer le Cr [3,4]. Comparé à d'autres procédés de traitement, le prétraitement alcalin présente plusieurs avantages : (i) des dispositifs de réalisation sont simples ; (ii) facilité à mettre en œuvre ; (iii) une efficacité importante [3]; (iv) le temps de traitement est relativement court [5]. Les produits chimiques utilisés pour le prétraitement alcalin sont principalement l'hydroxyde de sodium (NaOH) et l'hydroxyde de calcium (Ca(OH)₂), le NaOH étant préféré au Ca(OH)₂ car il nécessite un dosage relativement faible et offre une efficacité à solubiliser les molécules organiques complexes [2].

Sur la base de ces résultats, la présente étude vise à :

- L'utilisation d'une solution de NaOH à différentes concentrations pour varier le pH des eaux usées de tannerie à 9, 10, 11 et 12.
- Optimiser le temps de contact qui résulte en la plus grande augmentation en DCO soluble.
- Suivre les rendements d'augmentation de la DCO soluble et de réduction du Cr, de la DCO totale, des TS et des TVS.
- Évaluer l'effet du prétraitement alcalin sur le processus biologique.
- L'estimation des paramètres cinétiques par la simulation des résultats expérimentaux obtenus avec le modèle de Gompertz modifié, la fonction Logistique et le modèle de Richards.

Chapitre IV Résultats et discussions : Partie expérimentale 4

IV.4.2 Matériels et méthodes

IV.4.2.1 Substrat

Les eaux usées de tannerie utilisées dans cette étude sont de la même source que l'étude précédente, et étaient préparés de la même façon (voir section IV.3.2.1) .

Le substrat était stocké à 4°C dans le réfrigérateur avant utilisation ultérieure. Les caractéristiques des eaux usées brutes sont indiquées dans le tableau 1.

Tableau 1 : Caractéristiques des eaux usées des tanneries (mélange)

Paramètre	Unité	Substrat	Inoculum
pH	-	3.23±0.01	7.44±0.01
TS	mg/L	17050±1410	25720±560
TVS	mg/L	5860±320	14260±143.2
TVS/TS	%	34.36	55.44
DCOt	mg/L	14843.9±63.1	32270.01±72.30
DCOs	mg/L	7401.5±19.1	18278.40±108.50
SO ₄ ⁻²	mg/L	1309.5±0.1	-
Cl ⁻	mg/L	4299.1±0.1	-
S ⁻²	mg/L	380.2±0.1	-
Cr total	mg/L	150.1± 6.2	-
Lipides	g/kg	129.86±0.01	-
Protéines	mg/L	36795±50	-

IV.4.2.2 Inoculum

L'inoculum utilisé dans cette étude était de la même source que l'étude précédente, et préparé de la même façon dans la section IV.3.2.2.

IV.4.2.3 Prétraitement alcalin

Les eaux usées de tannerie étaient prétraitées avec du NaOH afin d'augmenter la demande chimique en oxygène soluble (DCOs) et de diminuer la concentration du chrome total. Le pH des eaux usées de tannerie était ajusté à 9, 10, 11 et 12 en ajoutant respectivement 33, 37, 40 et 44 mL de solution de NaOH (2N) à 400 mL d'échantillons. Les échantillons étaient ensuite agités pendant 5, 15, 30 et 60 minutes à 300 tr / min en utilisant un agitateur magnétique non-chauffant de 6 postes 50-850 tr / min (VELP ; France) ; Le prétraitement était effectué à la température ambiante (c'est-à-dire 27 ° C).

Des échantillons du surnageant étaient prélevés de chaque béccher correspondant à chaque temps de contact testé. Après 30 minutes de décantation les dosages de la DCO soluble étaient effectués pour tous les échantillons afin de déterminer le temps de contact optimal, pour l'appliquer aux différentes expériences. En effet, des expériences de prétraitement alcalin étaient réalisées, en utilisant le temps de contact optimal, afin d'évaluer son effet sur les autres paramètres : la DCO totale (DCOt), la DCO soluble, les solides totaux (TS), les solides volatils totaux (TVS) ainsi que le chrome total.

Chapitre IV Résultats et discussions : Partie expérimentale 4

L'efficacité du prétraitement était évaluée à l'aide de la variation de la concentration de DCOs selon l'équation suivante (1) :

$$DCOs(\%) = \frac{DCOs_{fin} - DCOs_{in}}{DCOs_{in}} \times 100 \quad (1)$$

Où

$DCOs_{fin}$: Concentration de la DCO soluble dans le surnageant après prétraitement (mg / L)

$DCOs_{in}$: Concentration de la DCO soluble avant le prétraitement.

Tous les tests ont été effectués en double (mg / L).

IV.4.2.4 Tests BMP

Le rapport inoculum / substrats (I / S) utilisé pour effectuer les tests BMP était fixé à 1,5 en termes de TVS.

Les étapes suivies pour la préparation des BMP test étaient détaillées dans le chapitre Méthodes et matériels section III.4 et la composition des échantillons des tests BMP sont présentés dans le tableau 2.

Tableau 2 : Composition des tests BMP

BMP test	TVS (mg/L)	Volume (mL)	Eau de robinet (mL)	Nutriments (mL)
Inoculum (control)	14260±143.2	100.0±0.5	480.0±0.5	20.0±0.5
Non-prétraité	5860±320	334.5±0.5	245.5±0.5	20.0±0.5
R1(pH9)	5250±5.40	281.1±0.5	298.9±0.5	20.0±0.5
R2(pH10)	5060±12.73	287.9±0.5	292.1±0.5	20.0±0.5
R3(pH11)	4920±11.45	293.2±0.5	286.8±0.5	20.0±0.5
R4(pH12)	4820±10.30	297.2±0.5	282.8±0.5	20.0±0.5

IV.4.3 Résultats et discussions

IV.4.3.1 Effet du prétraitement alcalin sur la solubilisation de la DCO

La mesure de la solubilisation des substances organiques des eaux usées de tannerie dans notre étude, fait référence à la mesure de l'augmentation de la demande chimique en oxygène soluble (DCOs)[6,7].

En premier temps, l'étude de l'effet du temps d'agitation sur le rendement d'augmentation de la solubilisation était effectuée, dans le but d'optimiser le temps requis pour avoir un maximum de DCO soluble dans le substrat.

Les temps testés étaient de 5, 15, 30 et 60 minutes, après chaque temps un échantillon était prélevé et analysait pour la DCOs, les résultats sont montrés dans la figure 1.

Après 5 minutes d'agitation, les échantillons R1 (pH9), R2 (pH10) et R3 (pH11) montraient une faible augmentation de la DCO soluble dans l'intervalle de 6 et 9%, tandis que pour R4

Chapitre IV Résultats et discussions : Partie expérimentale 4

(pH12) le rendement était de 23%. Après 15 minutes d'agitation, la DCOs augmentait pour les 4 échantillons de 8 à 32%.

Après un temps d'agitation et de contact avec le NaOH de 30 minutes, la solubilisation de la DCO n'a pas montré une grande différence comparant à ceux trouvés après 15 minutes, ce qui montre que la quantité de NaOH utilisé pour chaque échantillon a réagi avec les eaux usées de tannerie. Cette hypothèse est prouvée par les résultats après 60 minutes de contact et d'agitation, les rendements d'augmentation de la DCO soluble pour les échantillons R1 et R3 n'ont pas donnés des grandes améliorations, pour donner des intervalles à la fin de l'expérience de [8.32-11.03] et [17.01-23.05] respectivement, alors que pour R2 et R4 une diminution de la solubilisation est remarquée, arrivée à 6 et 23%.

Cette expérience a montré que le temps d'agitation et de contact entre la solution NaOH et le substrat pour augmenter la solubilisation de la DCO est importante. Dans le cas des eaux usées de tannerie 15 minutes d'agitation était suffisante pour augmenter le pourcentage de la DCOs à 8.32, 12.01, 19.01 et 32.01% pour R1 (pH9), R2 (pH10), R3 (pH11) et R4 (pH12) respectivement.

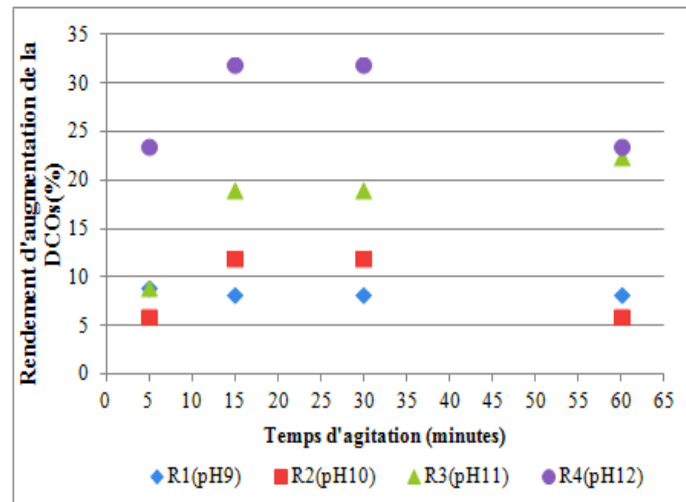


Figure 1. Rendement d'augmentation de la DCO soluble en fonction du temps

Après la fixation du temps d'agitation qui était de 15 minutes, l'expérience était répétée pour avoir une vue complète sur l'effet du traitement alcalin.

La DCO soluble était de 8033,39, 8286,14, 8665,27 et 9549,90 mg / L dans des échantillons des eaux usées de tannerie prétraités avec un pH fixé à 9, 10, 11 et 12 respectivement (Figure2). De telles valeurs par rapport à la DCOs Non-prétraitée de 7401,51 mg/L montrent une augmentation de la DCO soluble de 8,53, 11,95, 17,07 et 29,02% respectivement. Selon Kim et al [8], l'addition d'agents alcalins conduit à la solubilisation des solides organiques principalement par saponification des acides uroniques et des esters acétyliques (transformation d'un ester en ion carboxylate et alcool).

Le rapport de la DCO soluble à la DCO totale augmente avec l'augmentation des pH de la solution. Il varie de 0,42 pour l'échantillon non prétraité à 0,78 pour un l'échantillon prétraité à pH 12. Pour les autres échantillons, les résultats sont les suivants: 0,58, 0,61 et 0,69 respectivement pour pH9, pH10 et pH11.

Chapitre IV Résultats et discussions : Partie expérimentale 4

Les résultats obtenus dans cette étude sont similaires à ceux publiés dans la littérature internationale. En effet, une augmentation de la DCO soluble de 9,3% et de 30,7% résulte de l'augmentation du pH de la solution des échantillons non-prétraités à pH 10 et 12 respectivement [9]. De plus, comme l'ont rapporté Doğan et al[10], le prétraitement alcalin entraîne l'augmentation du pH de la solution ainsi que l'amélioration de la solubilisation des solides organiques.

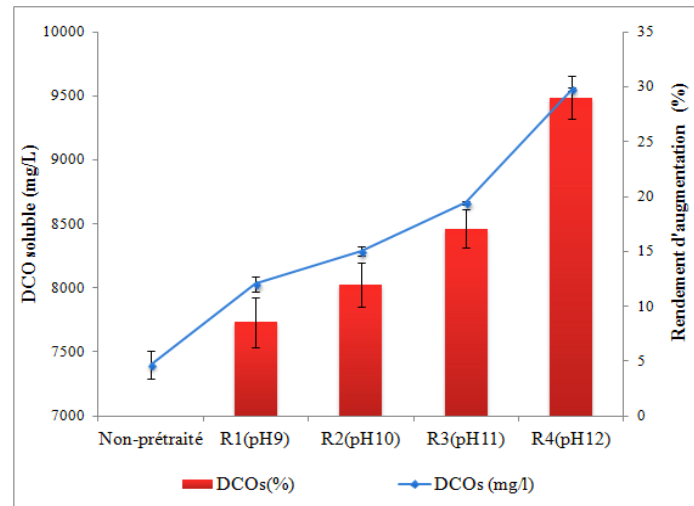


Figure 2. Effet du prétraitement alcalin sur la solubilisation de la DCO

IV.4.3.2 Efficacité d'élimination du chrome

La figure 3 montre l'effet de prétraitement alcalin sur l'élimination du chrome total. L'addition de NaOH a produit à l'augmentation du pH et favorisé la précipitation de Cr en $\text{Cr}(\text{OH})_3$ [11], selon la réaction 4:

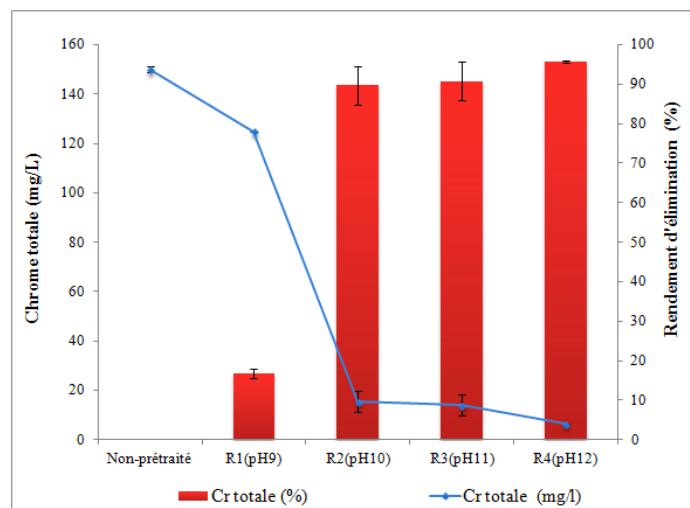
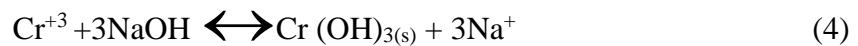


Figure 3. L'effet du prétraitement alcalin sur l'élimination du chrome

Chapitre IV Résultats et discussions : Partie expérimentale 4

L'efficacité d'élimination était faible, 16,8%, lorsque le pH de la solution était égal à 9 et beaucoup plus élevé pour toutes les autres conditions (pH10, pH11 et pH12). L'efficacité d'élimination variait entre 89,7% et 95,7% lorsque le pH était augmenté entre 10 et 12. Ces résultats sont en accord avec ceux publiés en 2007 par Karale et al [12], ils ont trouvé, la gamme de pH de 9 et 12,5, était le meilleur intervalle pour la précipitation du chrome, à la place des valeurs de pH supérieures à 12,5 provoquent une rétro-dissolution de $\text{Cr}(\text{OH})_3$.

IV.4.3.3 L'effet du prétraitement alcalin sur la réduction des TS et TVS

Les prétraitements étaient largement rapportés pour solubiliser les solides organiques dans les effluents, et les rendre plus accessibles pour les microorganismes, dans le procédé de la digestion anaérobie [13], même idée rapporté par Muller et al [14] les procédés de prétraitement étaient développés afin d'améliorer le traitement biologique. La désintégration des solides des rejets dans la phase aqueuse modifie la structure de ces rejets et solubilise la matière organique. La figure 4 montre l'effet du traitement par NaOH sur la réduction des concentrations des solides totaux (TS) et les solides volatiles totaux (TVS). Pour les TS la concentration initiale était de 17050 mg/L avec un pH initiale de 3.23, après l'ajout de la solution de NaOH pour avoir des pH égale à 9, 10, 11 et 12, les concentrations des TS diminaient jusqu'à 16200, 1610, 15990, et 15850 mg/L respectivement soit des réduction de, 4.98, 5.57, 6.21, et 7.03 pour R1, R2, R3 et R4 respectivement.

Pour les TVS la concentration initiale était 5860 mg/L, après le traitement alcalin les concentrations des échantillons diminaient aux valeurs suivantes : 5250, 5060, 4920, et 4820 mg/L pour R1, R2, R3 et R4 respectivement, soit des réductions de 10.40, 13.65, 16.04 et 17.74 % pour les échantillons mentionné auparavant.

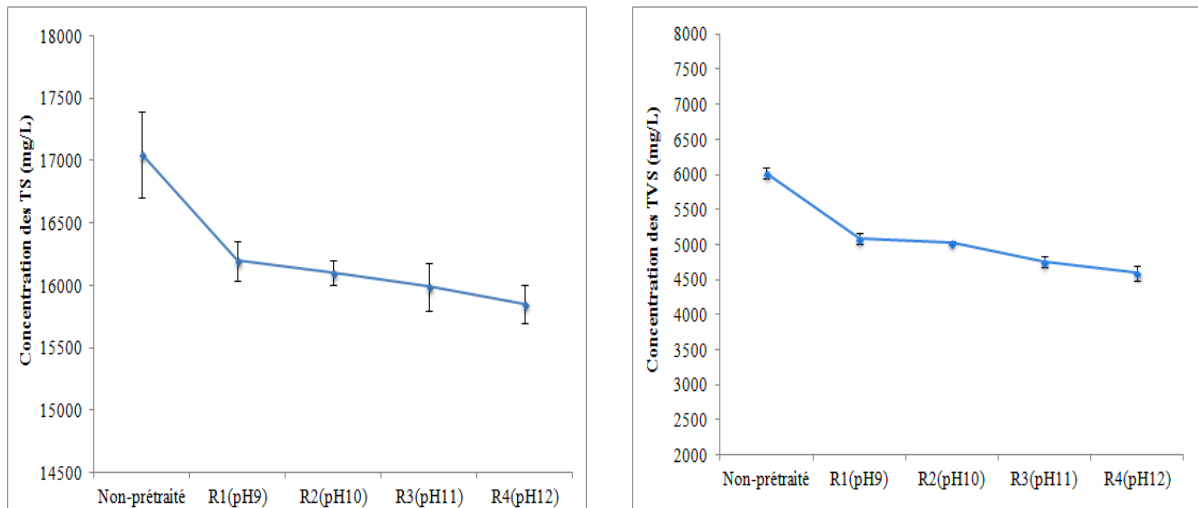


Figure 4. L'effet du prétraitement alcalin sur la réduction des TS et TVS

Chapitre IV Résultats et discussions : Partie expérimentale 4

IV.4.3.4 Effet du prétraitement alcalin sur la digestion anaérobie des eaux usées de tannerie

Les tests BMP étaient réalisés et suivis pendant 36 jours. Les courbes de la production spécifique cumulée du biogaz sont illustrées dans la figure 5.

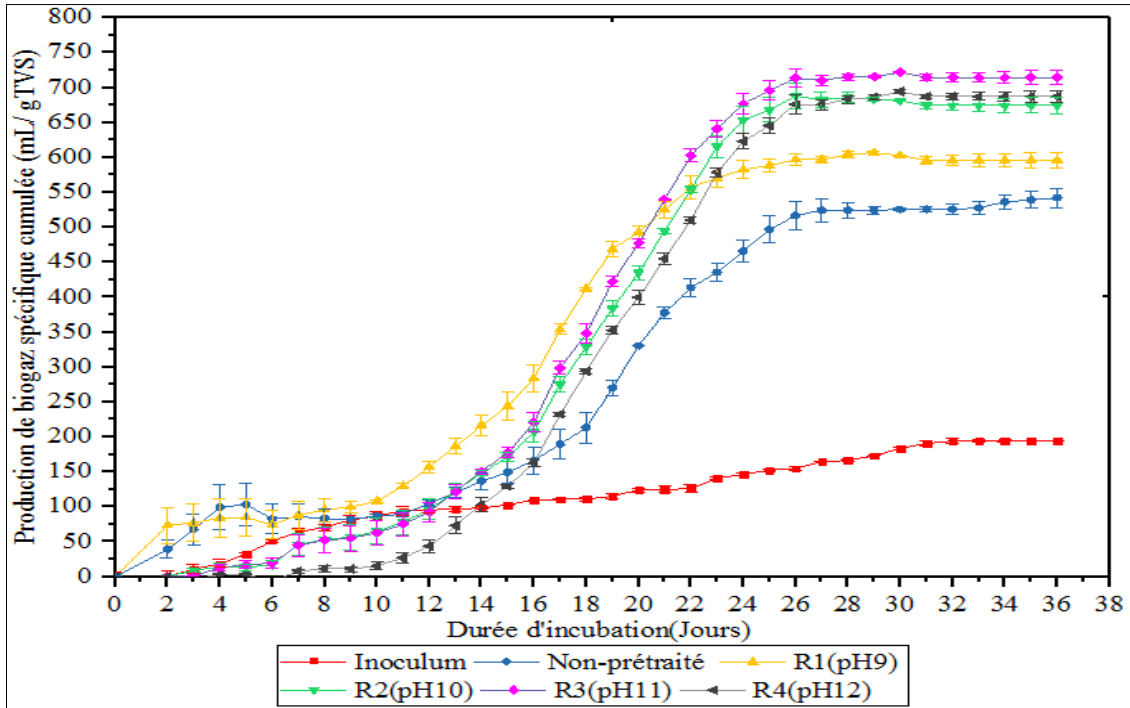


Figure 5. Production de biogaz spécifique cumulée (mL biogaz / g TVS)

La forme des courbes PBSC de la figure 5 montre une phase de latence relativement longue (environ 12 jours) avec une faible production de biogaz, indiquant un démarrage difficile avec une faible activité méthanogène [15]. De plus, les eaux usées de tannerie sont riches en lipides[16], par conséquent, l'acclimatation des microorganismes acétogènes pour dégrader les acides gras à longue chaîne prend plus de temps dans la phase de démarrage de la DA [18,19]. Dans tous les échantillons d'eaux usées de tannerie prétraités, la production de biogaz était plus élevée et plus rapide principalement pendant la phase exponentielle même si dans les phases initiales (adaptation et accélération) l'effet de prétraitement n'apparaît pas clairement. Cela a conduit à l'atteinte relativement rapide, d'échantillons prétraités, à la phase stationnaire. La production spécifique de biogaz s'élevait à 527.97, 595.93, 674.30, 714.80 et 687.46 mL / g TVS respectivement pour l'échantillon non-prétraité et ceux pour lesquels prétraités à pH 9, 10, 11 et 12. Cela représentait des d'augmentations de 12.9, 27.7, 35.4 et 30.2% pour les échantillons prétraités mentionnés auparavant respectivement. Le volume maximum cumulé de biogaz était obtenu par R3 (pH11) contrairement aux prévisions, car le prétraitement à pH 12, donna plus de DCO soluble et plus de chrome était éliminé. Cependant, la quantité de NaOH ajoutait pour ajuster le pH à partir de la valeur initiale de 3,23 à 12 a entraîné une très grande quantité de sodium dans la solution. Cela pourrait entraîner une inhibition de la biomasse puisque le sodium est effectivement toxique à des concentrations intracellulaires élevées en

Chapitre IV Résultats et discussions : Partie expérimentale 4

raison des interactions électrochimiques et osmotiques avec les acides nucléiques et les protéines. Na^+ est nécessaire à la croissance des microorganismes et sa concentration dans la cellule est généralement plus faible que dans le milieu environnant. La différence des concentrations de Na^+ dans la cellule et dans l'environnement provoque un déséquilibre de la pression osmotique à travers la membrane cellulaire et si la pression transmembranaire n'est pas réduite, le liquide sort de la cellule bactérienne, inhibant ainsi l'activité cellulaire [19]. Selon Yang et al [19], les concentrations élevées de sels réduisent significativement l'efficacité du traitement, des processus anaérobies dans les conditions mésophiles et thermophiles. Feijoo et al [20] ont estimé que des concentrations de sodium de 3 à 16 mg / L peuvent provoquer une inhibition de 50%.

De plus, le prétraitement alcalin a eu un effet positif sur l'amélioration de la composition du biogaz produit. La figure 6, qui montre les résultats moyens de la composition du biogaz produit trouvait dans cette étude. L'échantillon non prétraité a donné un pourcentage de méthane de 64,07%; tandis que ceux prétraités à pH 9, 10, 11 et 12 ont donné respectivement des pourcentages de méthane de 66,76, 77,81, 75,99 et 76,43%; soit une augmentation jusqu'à 21,44% de la production de méthane. L'échantillon où le pH était égal à 9 montrait une composition de biogaz presque similaire à celle obtenue à partir de l'échantillon non prétraité.

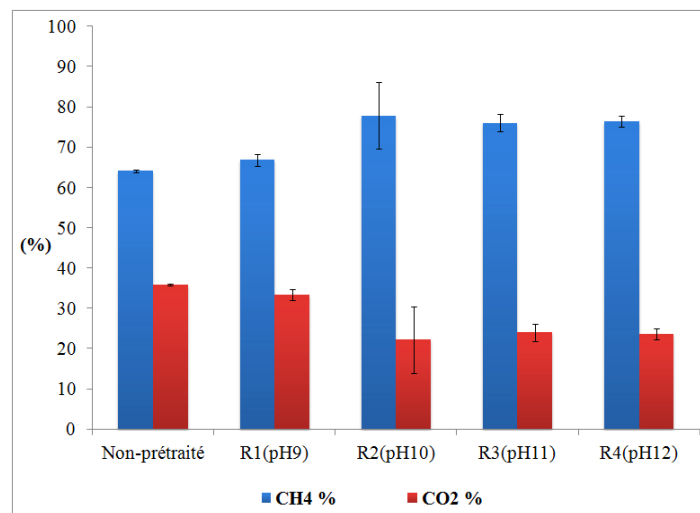


Figure 6. Composition du biogaz

IV.4.3.5 Effet du prétraitement sur l'élimination de la DCO

La demande chimique en oxygène (DCO) est un paramètre couramment utilisé pour évaluer la performance des processus biologiques[21]. Comme le montre la figure 7, la digestion anaérobie était vraiment efficace pour éliminer la DCOs ainsi que la DCOt. Les meilleurs rendements d'élimination de DCOt étaient obtenus par les tests BMP alimentés avec des EUT prétraités à pH 10, 11 et 12. Dans l'échantillon non-prétraité, 39.0% de la DCO totale initiale était éliminé. Alors que pour les échantillons prétraités, l'efficacité d'élimination de la DCOt a augmenté à 53.44, 53.64, 59.51 et 63.01% dans les réacteurs R1 (pH9), R2 (pH10), R3 (pH11) et R4 (pH12) respectivement. L'efficacité d'élimination de la DCO soluble était

Chapitre IV Résultats et discussions : Partie expérimentale 4

considérablement plus élevée pour tous les échantillons prétraités allant de 89.0 et 93.0%, alors que dans l'échantillon non-prétraité le rendement était égal à 81.5%.

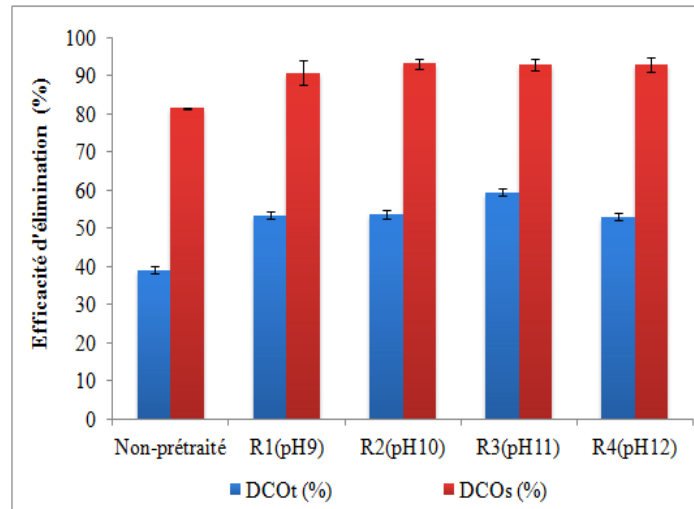


Figure 7. Efficacité d'élimination de la DCO totale et la DCO soluble

IV.4.3. 6 Effet du prétraitement sur l'élimination des TS et TVS

D'après les figures 8 et 9, l'effet du prétraitement alcalin n'avait pas seulement affecté l'élimination de la DCO mais également l'élimination des solides totaux et les solides volatiles. Après 36 jours d'incubation, l'élimination des TS pour les eaux usées de tannerie non-prétraité était de 27.43%, le prétraitement alcalin a augmenté cette valeur à 47.5, 33.49, 55.69 et 50.63% pour R1 (pH9), R2 (pH10), R3 (pH11), et R4 (pH12) respectivement.

Ces résultats montrent bien l'impact du traitement alcalin sur la digestion anaérobie par la désintégration des solides totaux dans les eaux usées de tannerie, même remarque faite par Tian et al [13] dans l'étude sur les effets des post-traitements physico-chimiques sur la digestion anaérobie des boues d'épuration, ils ont rapporté que l'hydrolyse des particules organiques est connue pour limiter le taux de digestion anaérobie des boues et que les prétraitements étaient largement utilisés pour solubiliser les solides organiques dans les boues et les rendre plus accessible pour les microorganismes anaérobies.

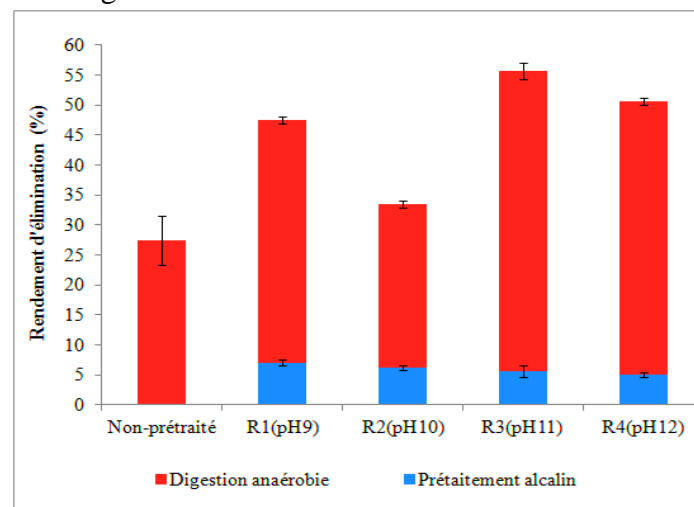


Figure 8. Efficacité d'élimination des solides totaux

Chapitre IV Résultats et discussions : Partie expérimentale 4

La combinaison du traitement alcalin et le processus de digestion anaérobie a résulté à l'élimination des TVS très remarquable. Sur la figure 9, après le prétraitement alcalin, l'efficacité d'élimination des TVS a augmenté avec l'augmentation de la valeur du pH testé. Même chose remarqué après la digestion anaérobie, le rendement d'élimination des solides volatiles totaux a augmenté de 66.70% trouvé après la DA seul à 76.40, 82.58, 94.68, et 83.79% pour les échantillons prétraités à pH9, pH10, pH11 et pH12 respectivement.

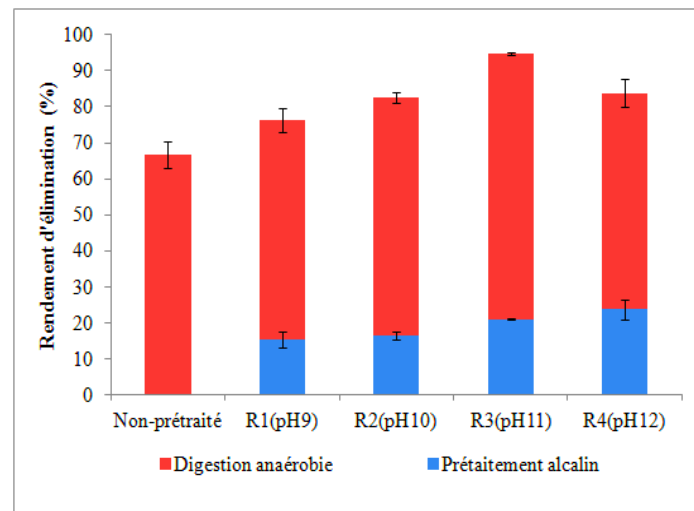


Figure 9. Efficacité d'élimination des solides volatiles totaux

IV.4.3.7 L'effet du traitement alcalin sur la cinétique de production du méthane

L'étude cinétique était réalisée en ajustant les résultats expérimentaux de la production en méthane avec les trois modèles mentionnés précédemment: le modèle de Gompertz modifié (MG), la fonction Logistique (FL) et le modèle de Richards (MR). Le but était de déterminer les paramètres suivants : le Volume ultime en méthane (A), le taux maximum de production de méthane (μ_m) et la durée de la phase de latence (λ). La figure 10 et le tableau 3 montrent un accord global entre les résultats simulés et expérimentaux pour les trois modèles ($R^2 > 0,992$). De plus, le meilleur ajustement était obtenu en utilisant le modèle de Richards avec le coefficient de corrélation le plus élevé ($R^2 > 0,997$).

Le coefficient de corrélation (R^2) obtenus par le modèle de Gompertz modifié avait des valeurs allant de 0,979 à 0,996, alors que la fonction Logistique a donné un R^2 compris entre 0,988 et 0,999 et finalement, R^2 pour le modèle de Richards variait de 0,992 à 0,999 comme le montre le tableau 3.

La figure 10 montre que les modèles Gompertz et logistique ne simulent pas bien les résultats expérimentaux au début des expériences pour les 12 jours premiers, en sous-estimant la production de méthane et en surestimant la durée de latence, de plus, la phase d'accélération est également sous-estimée.

À mesure que le pH augmentait, le taux de production de méthane dans la phase exponentielle augmentait aussi, pour les résultats expérimentaux et simulés, montrant ainsi, l'effet de la solubilisation de la matière organique et l'élimination de l'inhibition (c'est-à-dire le chrome).

Chapitre IV Résultats et discussions : Partie expérimentale 4

D'après les résultats présentés au tableau 3 (a), le volume ultime en méthane prédit par MG est toujours supérieur aux valeurs expérimentales obtenues. En fait, MG a surestimé la valeur de "A" de 25,67% pour l'échantillon non-prétraité. Cependant, pour les prétraités, la surestimation a diminué et atteint 2,51% pour l'échantillon prétraité à pH 11, qui représente la condition optimale dans cette étude. On peut conclure des résultats obtenus de A, qu'à mesure que le pH augmentait, la différence entre la valeur de A et le volume maximum de méthane obtenus diminuait, indiquant que le modèle de Gompertz était plus approprié lorsque la solubilisation de la matière organique devenait plus importante.

En outre, à mesure que le pH augmentait, le plateau de production de méthane était atteint plus rapidement que pour les échantillons non prétraités. Fan et al[22] soulignaient que le modèle Gompertz ne comporte pas un paramètre de consommation de substrat pour la maintenance, ce qui explique pourquoi la courbe de simulation est toujours supérieure à celle des données expérimentales.

Pour la simulation utilisant le modèle logistique, les remarques sont presque les mêmes que celles soulignées pour le modèle Gompertz. La sous-estimation de la production de méthane était enregistrée pendant la phase de latence et au point d'accélération, mais la différence entre les résultats expérimentaux et simulés diminue avec l'augmentation de la valeur du pH de prétraitement, comme mentionné dans le paragraphe précédent. Cependant, la différence entre Y et A varie entre 8,80% et 0,58%, ce qui est inférieur aux résultats de MG.

Le modèle de Richards a mieux simulé les données expérimentales que MG et FL. Le MR a fourni un ajustement visuel adéquat ainsi qu'un R^2 élevé (0,999), les asymptotes calculées ne variant pas de plus de 1,27% à partir des données expérimentales.

La force de MR est le paramètre "r", qui peut changer la forme de la fonction sigmoïde pour inclure la consommation de substrat pour la maintenance comme mentionné dans[23]; par conséquent, le modèle de Richard a mieux fonctionnait et peut être considéré plus robuste que le modèle de Gompertz modifié et la fonction logistique pour décrire la production de méthane. Mais il convient de noter que l'ajustement visuel du modèle de Richards n'est pas sans faille, en particulier pour les échantillons non prétraités, ceci est dû à l'inhibition des bactéries méthanogènes par LCFA, entraînant un arrêt temporaire de la production de méthane. La MR ne peut fondamentalement pas représenter la production de méthane pendant la phase de latence qui montre une production de gaz 0 puisque le MR est basé sur une fonction monotone croissante (c'est-à-dire la fonction suppose toujours que la croissance ou la production de méthane augmente et n'est jamais égal à zéro ou diminue)[24]. En conséquence, la production de méthane pendant la phase de latence est initialement sous-estimée et légèrement surestimée quand elle atteint le tout début de la phase exponentielle. Cependant, une fois que l'activité méthanogène était entièrement atteinte, et que la phase exponentielle de production de méthane est atteinte, les courbes simulés et expérimentales sont convenablement ajustées. Cela signifie que les μ_m et λ déterminés, et calculés à partir du MR, peuvent être considérés comme des représentations précises de la cinétique de biodégradation des eaux usées de tannerie.

Les résultats de la cinétique obtenus montrent qu'une augmentation de la durée de la phase de latence (λ) se produit à mesure que le pH de prétraitement augmente également. Cela pourrait être une conséquence du temps requis par les microorganismes pour s'adapter à la présence du sodium ajouté. D'après Li et al. [25], des valeurs plus élevées de μ_m signifient une plus grande efficacité de digestion. Le taux maximal de production spécifique de méthane (μ_m) augmentait

Chapitre IV Résultats et discussions : Partie expérimentale 4

de façon impressionnante, avec l'augmentation des valeurs des pH du prétraitement pour les trois modèles. Les valeurs de μm simulées pour les trois modèles sont très proches les unes des autres; en fait, ils vont de 13,56 à 51,60 pour MG, de 15,28 à 51,81 pour FL et de 17,67 à 52,48 pour MR. De plus, μm été calculé directement comme c'est la pente de la phase exponentielle des courbes expérimentales de production de méthane, les résultats sont les suivants: 17,11 mL / (gTVS / jour), pour l'échantillon non prétraité, et 38,59, 52,70, 56,68 et 53,37 mL / (gTVS / jour) pour ceux prétraités à pH 9, 10, 11 et 12 respectivement. Ces résultats sont proches de ceux simulés par les Richards, qui confirment à nouveau que le modèle de Richards représentait bien la production de méthane, des eaux usées de tannerie prétraitées par l'hydroxyde de sodium. De plus, l'augmentation de μm des échantillons de prétraitement alcalins a démontré l'intérêt d'un tel prétraitement.

Chapitre IV Résultats et discussions : Partie expérimentale 4

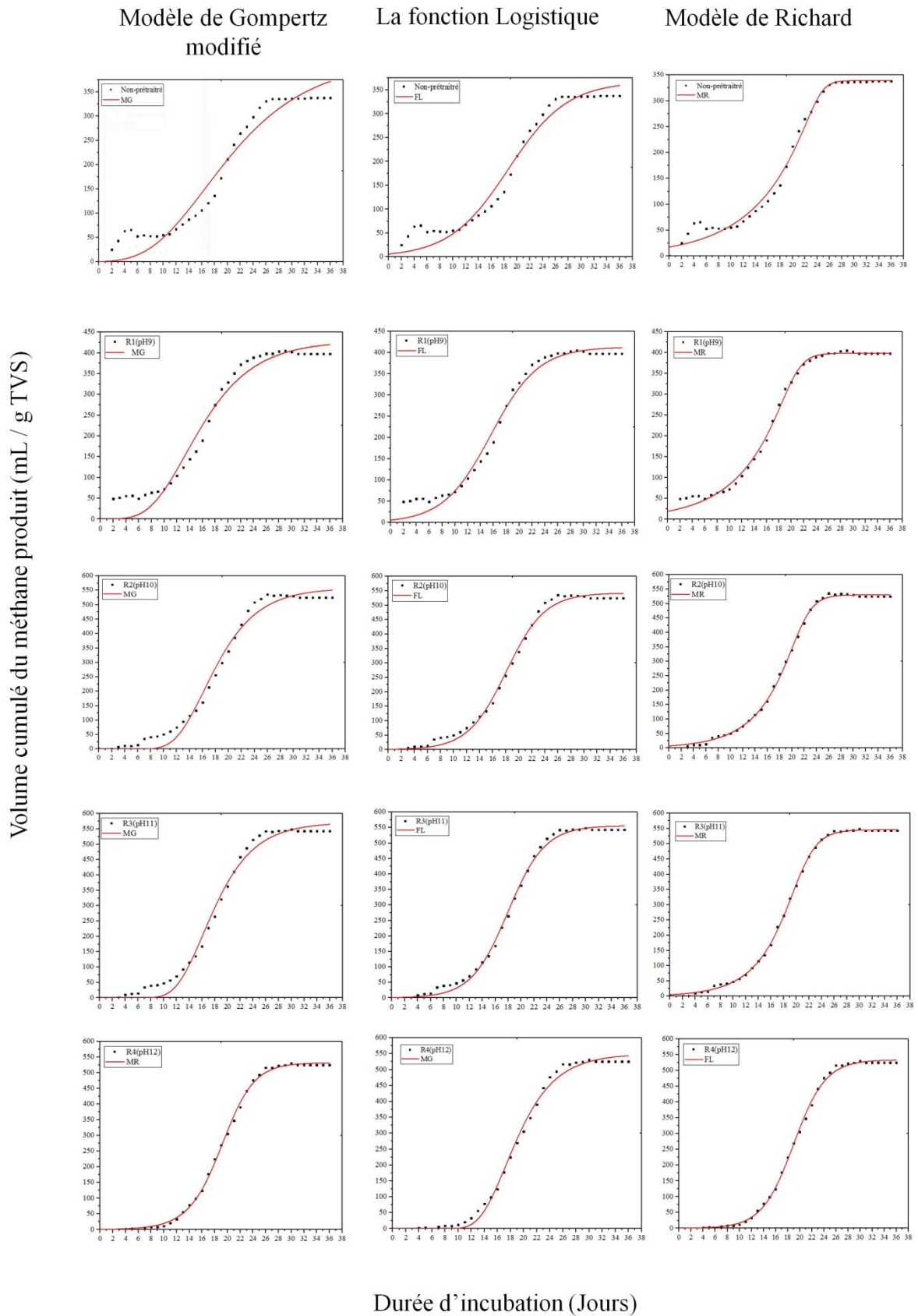


Figure10. Simulation des modèles avec la production de méthane avec et sans prétraitement alcalin (modèle Gompertz = MG; fonction Logistique= FL; modèle Richard= MR)

Chapitre IV Résultats et discussions : Partie expérimentale 4

Tableau 3: Paramètres cinétiques estimés avec le modèle de Gompertz modifié (a), la fonction logistique (b) et le modèle de Richards (c)

BMP test	Y (mL/gTVS)	A (mL/gTVS)	μ_m [mL/(gTVS*jour)]	λ (Jour)	R ²	r
Modèle de Gompertz Modifié						
(a)						
Non-prétraité	338.53±2.36	425.46±63.53	13.56±0.18	7.89±1.97	0.979	-
R1 (pH9)	396.84±14.95	414.45±13.07	29.05±0.09	8.28±0.38	0.971	-
R2 (pH10)	534.13±18.27	554.97±11.13	46.33±0.06	12.16±0.21	0.990	-
R3 (pH11)	555.29±11.69	569.26±9.40	48.95±0.05	12.11±0.18	0.993	-
R4 (pH12)	514.61±13.63	529.54±4.90	51.60±0.02	13.55±0.12	0.996	-
La fonction logistique						
(b)						
Non-prétraité	338.53±2.36	368.34±15.64	15.28±0.03	9.43±0.69	0.988	-
R1 (pH9)	396.84±14.95	406.43±6.86	28.25±0.02	8.45±0.28	0.986	-
R2 (pH10)	534.13±18.27	544.82±4.68	46.25±0.13	12.31±0.12	0.997	-
R3 (pH11)	555.29±11.69	558.53±3.82	48.72±0.01	12.41±0.10	0.998	-
R4 (pH12)	514.61±13.63	521.13±2.34	51.81±0.01	13.94±0.07	0.999	-
Modèle de Richards						
(c)						
Non-prétraité	338.53±2.36	342.86±6.01	17.67±0.16	10.98±0.66	0.992	4.54±0.18
R1 (pH9)	396.84±14.95	396.73±0.18	34.03±1.37	12.49±0.41	0.996	5.20±0.17
R2 (pH10)	534.13±18.27	537.19±1.49	50.62±0.03	13.57±0.12	0.999	3.79±0.16
R3 (pH11)	555.29±11.69	556.26±0.34	51.57±0.02	14.75±0.11	0.999	2.99±0.01
R4 (pH12)	514.61±13.63	519.69±2.45	52.48±0.04	14.00±0.19	0.998	2.28±0.03

IV.4 Conclusions

Dans ce travail, l'effet du prétraitement alcalin sur la digestion anaérobie des eaux usées de tannerie à différents pH utilisant du NaOH était étudié. Les résultats ont montré une augmentation de la concentration en DCO soluble allant jusqu'à 29,02%, accompagnée d'une élimination du chrome jusqu'à 95,70% par rapport aux eaux usées de tannerie non prétraitées. Résultant de l'amélioration de la biodégradabilité des eaux usées de tannerie, représentée par une production élevée de biogaz (714,80 mL /gTVS) avec une composition remarquable en méthane (77%).

Bien que la meilleure production de méthane fût obtenue à pH de prétraitement égale 11, il convient toutefois de souligner qu'il n'y a pas de différences significatives dans la production de méthane entre les échantillons prétraités au pH de 10 et 12; par conséquent, afin de réduire l'utilisation de produits chimiques, un prétraitement alcalin à pH 10 serait préféré.

En outre, ce travail a confirmé l'utilité des modèles cinétiques pour estimer et comparer les paramètres bio-cinétiques du processus de digestion anaérobie. Le modèle de Richards était trouvé le mieux pour représenter les données expérimentales de la production de méthane en comparaison avec le modèle de Gompertz modifié, ainsi que la fonction logistique, dans le cas des eaux usées de tannerie.

Il était constaté que le taux maximum de production spécifique de biogaz dans les échantillons prétraités était trois fois plus élevé que l'échantillon non prétraité, qui étaient respectivement de 52,48 [mL / (gTVS / jour)] et 17,67 [mL / (g TVS / jour)].

Enfin, les résultats obtenus de cette étude confirment que le prétraitement alcalin des eaux usées des tanneries est pratique pour valoriser la potentialité de ces déchets à être une source d'énergie renouvelable ainsi qu'à réduire ses impacts environnementaux négatifs.

Références

- [1] Aboulfoth A, El Gohary EH, El Monayeri OD. Effect of Thermal Pretreatment on the Solubilization of Organic Matters in a Mixture of Primary and Waste Activated Sludge. *J. Urban Environ. Eng.* 2015;9:82–88.
- [2] Lin Y, Wang D, Wu S, et al. Alkali pretreatment enhances biogas production in the anaerobic digestion of pulp and paper sludge. *J. Hazard. Mater.* 2009;170:366–373.
- [3] Bera D, Chattopadhyay P, Ray L. Continuous removal of chromium from tannery wastewater using activated sludge process — Determination of kinetic parameters. *Indian J. Chem. Technol.* 2012;19:32–36.
- [4] Prakash N, Latha S, Sudha PN, et al. Kinetics of Removal of Chromium From Wastewater Using Chitosan-Based Binary Polymer Blends. *Synth. React. Inorganic, Met. Nano-Metal Chem.* 2016;46:1310–1317.
- [5] Li H, Li C, Liu W, et al. Optimized alkaline pretreatment of sludge before anaerobic digestion. *Bioresour. Technol.* 2012;123:189–194.
- [6] Cesaro A, Belgiorno V. Sonolysis and ozonation as pretreatment for anaerobic digestion of solid organic waste. *Ultrason. Sonochem.* 2013;20:931–936.
- [7] Appels L, Assche A Van, Willems K, et al. Peracetic acid oxidation as an alternative pre-treatment for the anaerobic digestion of waste activated sludge. *Bioresour. Technol.* 2011;102:4124–4130.
- [8] Kim J, Park C, Kim T, et al. Effects of Various Pretreatments for Enhanced Anaerobic Digestion with Waste Activated Sludge. *J. Biosci. Bioeng.* 2003;95:271–275.
- [9] Valo A, Carrère H, Delgenès JP. Thermal, chemical and thermo-chemical pre-treatment of waste activated sludge for anaerobic digestion. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2004;79:1197–1203.
- [10] Doğan I, Sanin FD. Alkaline solubilization and microwave irradiation as a combined sludge disintegration and minimization method. *Water Res.* 2009;43:2139–2148.
- [11] M. Ali awan, M.A. BaiG, Javed Iqbal MRANI. Recovery of Chromium (III) from tannery wastewater. *J. Appl. Sci. Environ. Mgt.* 2003;7:5–8.
- [12] Karale RS, Wadkar D V, Nangare PB. Removal and Recovery of Hexavalent Chromium From Industrial Waste Water By Precipitation With Due Consideration To Cost Optimization. *J. Environ. Res. Dev.* 2007;2:209–216.
- [13] Tian X, Trzcinski A. Effects of Physico-Chemical Post-Treatments on the Semi-Continuous Anaerobic Digestion of Sewage Sludge. *Environments [Internet]*. 2017;4:49.
- [14] Müller JA. Prospects and problems of sludge pre-treatment processes. *Water Sci. Technol.* 2001;44:121–128.
- [15] De Vrieze J, Raport L, Willems B, et al. Inoculum selection influences the biochemical methane potential of agro-industrial substrates. *Microb. Biotechnol.* 2015;8:776–786.
- [16] Goswami S, Mazumder D. Scope of biological treatment for composite tannery wastewater. *Int. J. Environ. Sci.* 2014;5:607–622.
- [17] Noutsopoulos C, Mamais D, Antoniou K, et al. Increase of Biogas Production through Co-Digestion of Lipids and Sewage Sludge. *Glob. Nest J.* 2012;14:133–140.
- [18] Cirne DG, Paloumet X, Björnsson L, et al. Anaerobic digestion of lipid-rich waste- Effects of lipid concentration. *Renew. Energy.* 2007;32:965–975.
- [19] Yang J, Spanjers H, Jeison D, et al. Impact of Na⁺ on Biological Wastewater Treatment and the Potential of Anaerobic Membrane Bioreactors: A Review. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 2013;43:2722–2746.
- [20] Feijoo G, Soto M, Méndez R, et al. Sodium inhibition in the anaerobic digestion process: Antagonism and adaptation phenomena. *Enzyme Microb. Technol.* 1995;17:180–188.
- [21] Gangagni Rao A, Krishna Prasad K, Venkata Naidu G, et al. Removal of sulfide in integrated anaerobic-aerobic wastewater treatment system. *Clean Technol. Environ.*

- Policy. 2003;6:66–72.
- [22] Fan Y, Wang Y, Qian PY, et al. Optimization of phthalic acid batch biodegradation and the use of modified Richards model for modelling degradation. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 2004;53:57–63.
- [23] Wang Y, Fan Y, Gu JD. Dimethyl phthalate ester degradation by two planktonic and immobilized bacterial consortia. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 2004;53:93–101.
- [24] Ware A, Power N. Modelling methane production kinetics of complex poultry slaughterhouse wastes using sigmoidal growth functions. *Renew. Energy.* 2017;104:50–59.
- [25] Li J, Zhang R, Siddhu MAH, et al. Enhancing methane production of corn stover through a novel way: Sequent pretreatment of potassium hydroxide and steam explosion. *Bioresour. Technol.* 2015;181:345–350.

L'effet du prétraitement thermique sur la digestion anaérobie des eaux usées de tannerie

IV.5.1 Introduction

De nombreuses études étaient menées sur le procédé de la digestion anaérobie dans le but d'améliorer ses performances, réduire les concentrations des contaminants ainsi que de maximiser la production de biogaz et du méthane.

Au cours des dernières années, des prétraitements étaient associés à la digestion anaérobie, telles que : les prétraitements physiques comme l'ultrason ou l'homogénéisation à haute pression, le traitement biologique avec l'hydrolyse enzymatique, le traitement chimique avec addition alcaline ou acide. Tous ces prétraitements étaient appliqués pour améliorer l'hydrolyse des matières organiques particulaires et la biodégradabilité des effluents. Le traitement thermique était largement combiné avec la digestion anaérobie, ce qui a entraîné une augmentation de la production de biogaz avec de meilleurs taux de production de méthane [1]. Le traitement thermique était d'abord appliqué aux boues pour améliorer leur déshydratation [2], et l'intervalle de températures étudiées, allait de 60 à 270°C, bien que les températures de prétraitement les plus usuelles se situaient entre 60 et 180°C car les températures supérieures à 200°C étaient responsables de la formation de composés réfractaires [3]. Les études sur le traitement thermique à des températures inférieures à 100°C étaient considérées comme des prétraitements à basse température. Elles sont, cependant, très peu étudiées dans la combinaison du prétraitement thermique et digestion anaérobie des eaux usées de tannerie (EUT).

Les objectives de cette étude étaient :

- Etudier le traitement thermique à basse température de 60, 70, 80, et 90°C
- Suivre les rendements d'augmentation de la DCO soluble et de réduction de la DCO totale, des TS et des TVS.
- Évaluer l'effet du prétraitement thermal sur le processus biologique. En termes biogaz et méthane
- L'estimation des paramètres cinétiques par la simulation des résultats expérimentaux obtenus avec le modèle de Gompertz modifié, la fonction Logistique et le modèle de Richards.

Chapitre VI Résultats et discussions : Partie expérimentale 5

IV.5.2 Matérielles et méthodes

IV.5.2.1 Substrat

Les eaux usées de tannerie utilisées dans cette étude sont de la même source que l'étude précédente, et étaient préparées de la même façon.

Le substrat était stocké à 4 ° C dans le réfrigérateur avant utilisation ultérieure. Les caractéristiques des eaux usées brutes sont indiquées dans le tableau 1.

Tableau 1 : Caractéristiques des eaux usées de tannerie et l'inoculum

Paramètres	Unité	Substrat	Inoculum
pH	-	3.23±0.01	7.05±0.01
TS	mg/L	15590±31.11	32270±5.93
TVS	mg/L	5860±1.06	20610±6.24
TVS/TS	%	37.58±0.03	63.86±1.05
DCOt	mg/L	38184.55±159.7	52650.43±115.37
DCOs	mg/L	18216.3±88.7	38278.35±35.01
NH ₄ ⁺	mg/L	229.01±14.55	723.84±18.33

IV.5.2.2 Inoculum

L'inoculum utilisé dans cette étude était de la même source que l'étude précédente, et préparé de la même façon (Voir chapitre IV.3.2.2).

IV.5.2.3 Prétraitement thermique

Dans la présente étude, les eaux usées de tannerie étaient prétraitées thermiquement à différentes températures : 90, 80, 70, 60, et 50°C. Le traitement thermique était réalisé à l'aide d'un four de séchage (ARGO LAB TCN115, ITALIE) : des échantillons de 1000 mL d'EUT étaient placés dans des bouteilles en verre thermorésistantes de volume 2000 mL et chauffées pendant 30 minutes aux différentes températures considérées. Après refroidissement, des échantillons étaient prélevés et analysés pour les paramètres suivants : DCO totale, DCO soluble, TS, TVS, TDS, et VDS afin d'évaluer l'effet du traitement thermique sur la solubilisation des solides organiques.

Les calculs des augmentations et des réductions de ces paramètres étaient présentés déjà dans la partie précédente (IV.4.2.3).

IV.5.2.4 Les tests du potentiel biochimique en méthane (BMP)

Les échantillons prétraités thermiquement et ceux non-prétraités étaient utilisés comme substrat dans les tests de potentiel biochimique en méthane (BMP). Le rapport inoculum / substrat (I / S) utilisé pour effectuer les tests BMP était fixé à 1,5 en termes de TVS. Les étapes suivies pour la préparation des BMP test étaient détaillées dans la section (III.4), et les détails sur la composition des tests BMP sont présentés dans le tableau 2.

Chapitre VI Résultats et discussions : Partie expérimentale 5

Tableau 2 : Composition des tests BMP

BMP test	TVS (mg/L)	Volume (mL)	Eau de robinet (mL)	Nutriments (mL)
Inoculum (Blanc)	20610±6.24	100.0±0.5	480.0±0.5	20.0±0.5
Non-prétraité	5860±1.06	234.47±0.5	245.52±0.5	20.0±0.5
R1 (T90°C)	3710±10	370.35±0.5	109.65±0.5	20.0±0.5
R2 (T80°C)	5780±10	237.71±0.5	242.28±0.5	20.0±0.5
R3 (T70°C)	5805±10	236.69±0.5	243.30±0.5	20.0±0.5

IV.5.3 Résultats et discussions

IV.5.3.1 Effet du prétraitement thermique sur la solubilisation de la DCO

La solubilisation de la DCO et des TVS est souvent utilisée pour évaluer l'impact du prétraitement sur la biodégradabilité maximale des effluents [4].

Comme mentionné déjà dans la partie expérimentale précédente, la mesure de la solubilisation des substances organiques des eaux usées de tannerie dans notre étude, fait référence à la mesure de l'augmentation de la demande chimique en oxygène soluble (DCOs).

La figure 1 montre les résultats des concentrations de la DCO soluble et les rendements d'augmentation de ce paramètre, après 30 min de traitement thermique aux températures variant de 50°C à 90°C.

La température optimale était plus critique que le temps de traitement comme rapporté dans la littérature [5]. En effet, la plupart des études rapportaient que les temps optimaux du traitement thermal variaient de 30 à 60 minutes [5–9], c'est pourquoi le temps du traitement thermique dans cette étude était de 30min[5].

D'après la figure 1, la concentration de la DCO soluble augmentait avec l'augmentation de la température de traitement ce qui montre bien l'impact de la chaleur sur la matière organique dans les eaux usées de tannerie. D'après les résultats rapportés par Neyens et al [11] la solubilisation de la matière organique des boues activées était de l'ordre de 40-60 %, lorsque la température de traitement était de 170°C. Des expériences avec des boues d'épuration municipales montraient que le rendement le plus élevé de solubilisation pourrait être atteint à 165-180°C, et le temps de contact entre 10-30 min avait peu d'influence sur le résultat.

La DCO soluble initiale était de 18216.31 mg/L, après un prétraitement à 50°C cette concentration avait augmenté à 19813.77 mg/L, soit une augmentation de 8.76 %, ce pourcentage augmentait, au fur à mesure que la température du prétraitement accroissait, aux pourcentages suivants : 19.10, 23.25, 55.02, et 81.36 % pour les températures de 60, 70, 80 et 90°C respectivement. Appels et al [12] avaient trouvé l'influence du prétraitement thermique, à basse température, sur la solubilisation des boues très remarquable. En effet, la DCO soluble initiale était de 400 mg/L, après un prétraitement à 70°C, cette concentration avait augmenté jusqu'à 800 mg/L, soit le double, et après un chauffage à 80°C la valeur initiale avait augmenté jusqu'à 5 fois, la concentration initiale, le rendement le plus remarquable était après un

Chapitre VI Résultats et discussions : Partie expérimentale 5

traitement thermique à 90°C la concentration aurait augmenté jusqu'à 19 fois. Ces résultats montrent bien qu'un traitement thermique libère efficacement la DCO dans la phase aqueuse.

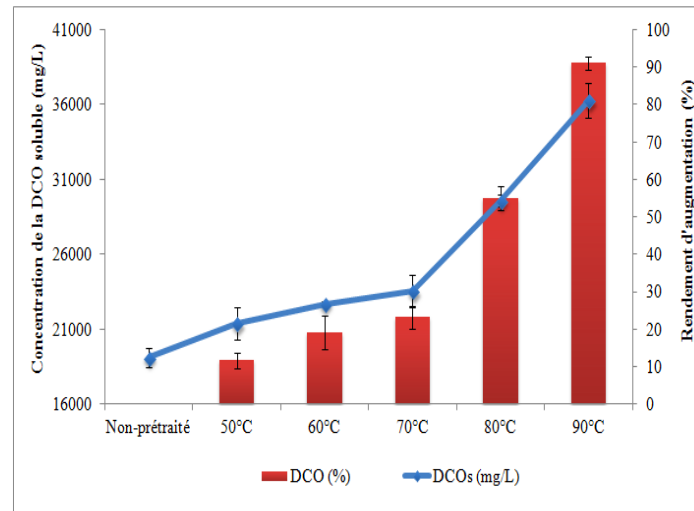


Figure 1. L'effet du prétraitement thermique sur la solubilisation de la DCO

IV.5.3.2 Réduction des solides

La réduction des solides était observée aussi, pour tous les échantillons des eaux usées de tannerie, comme montré dans la figure 2 (a), les solides totaux avaient diminué avec l'augmentation de la température de prétraitement. La concentration initiale en TS était de 15150 mg/L, après un traitement à 90°C la concentration des TS avait diminué jusqu'à 13760 mg/L, soit une réduction de 9.17%. Des résultats similaires étaient rapportés par Salsabil et al [13] sur l'évaluation du traitement thermique en réduisant le volume de la biomasse des eaux usées avant la digestion aérobie ou anaérobie. Les résultats des prétraitements thermiques à 40 et 90°C en autoclave avaient conduit à de faibles niveaux d'élimination des solides totaux en suspension (TSS) de 5%, 6% et 7% respectivement.

En raison des traitements thermiques les concentrations des solides avaient diminué et les particules étaient devenues plus minérales, ce qui fait que les solides étaient solubilisés. Les résultats des analyses des solides totaux dissous (TDS) et des solides volatils dissous (VDS) (Les TDS et VDS étaient déterminés à partir du surnageant d'échantillons centrifugés à 4000 rpm) montraient une augmentation de ces paramètres. Les TDS initiaux étaient de 11900 mg/L après le traitement thermique à 60, 70, 80 et 90°C, la concentration avait augmenté à 11980, 12210, et 12560, 12900 mg/L respectivement. Ce qui explique que, la concentration en particules diminue et les particules deviennent plus minéralisées. Cependant, il peut être constaté que les résultats étaient légèrement élevés pour les solides volatils totaux que pour les solides totaux: la solubilisation de la matière organique était plus importante que la solubilisation de la matière minérale, la même remarque était avancée par Bougrier et al [6] sur le traitement thermique des boues d'épuration.

Chapitre VI Résultats et discussions : Partie expérimentale 5

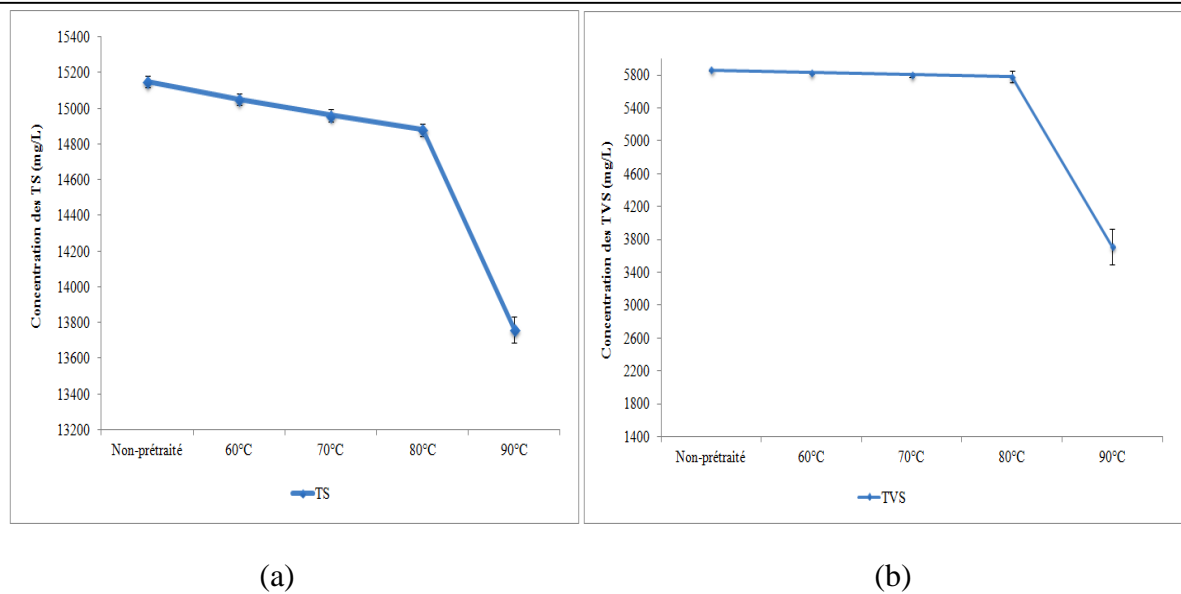


Figure 2. L'effet du prétraitement thermique sur la réduction des TS et TVS

La figure 2 (b) montre la diminution de la concentration des TVS totales tout en augmentant les températures de prétraitement. La concentration des TVS avait diminué à partir de la valeur initiale des eaux usées de tannerie qui était de 5860 mg / L, jusqu'à 3710 mg/L après 30 minutes de chauffe à la température de 90°C, soit une réduction de 36.69%. D'un autre coté après l'analyse des solides dissous volatils (VDS), on constate une augmentation de ce paramètre de la valeur initiale de 2130 mg/L à 2210, 2230, 2250, et 2540 mg/L pour les températures de 60, 70, 80 et 90°C respectivement. Ce qui peut être attribuée à certains composés organiques macromoléculaires dissous hydrolysés en petites molécules volatiles, et qui devrait permettre aux microorganismes anaérobies d'avoir plus de composants organiques disponibles et pourrait permettre une augmentation des taux de dégradation et du volume de biogaz produit. Liu et al [14] avaient mentionné qu'avec l'augmentation de la température, la partie organique du substrat particulaire se divisait en fragments à chaîne courte qui étaient mieux adaptés à la digestion biologique par les micro-organismes. Au cours du prétraitement thermique, les composés organiques particuliers étaient liquéfiés et dissous dans la phase liquide, entraînant une augmentation en solides dissous volatils (VDS) et une réduction en TVS.

IV.5.3.3 L'effet du prétraitement thermique sur la digestion anaérobie des eaux usées de tannerie

Les courbes de la production spécifique cumulée du biogaz dans les conditions mésophiles ont été évalués à l'aide des BMP tests en batch. La figure 3 montre l'évolution de la production nette de biogaz accumulée au cours des 52 jours du test des échantillons prétraités à 90, 80, et 70°C. Les réacteurs batch de l'échantillon prétraité à 60 ° C avaient mal fonctionné à cause de défaillance du système de fermeture des batch ce qui a causé l'inhibition du système anaérobie par l'oxygène. C'est pour cela les résultats de la production en biogaz par l'échantillon prétraité à 60°C ont été supprimés.

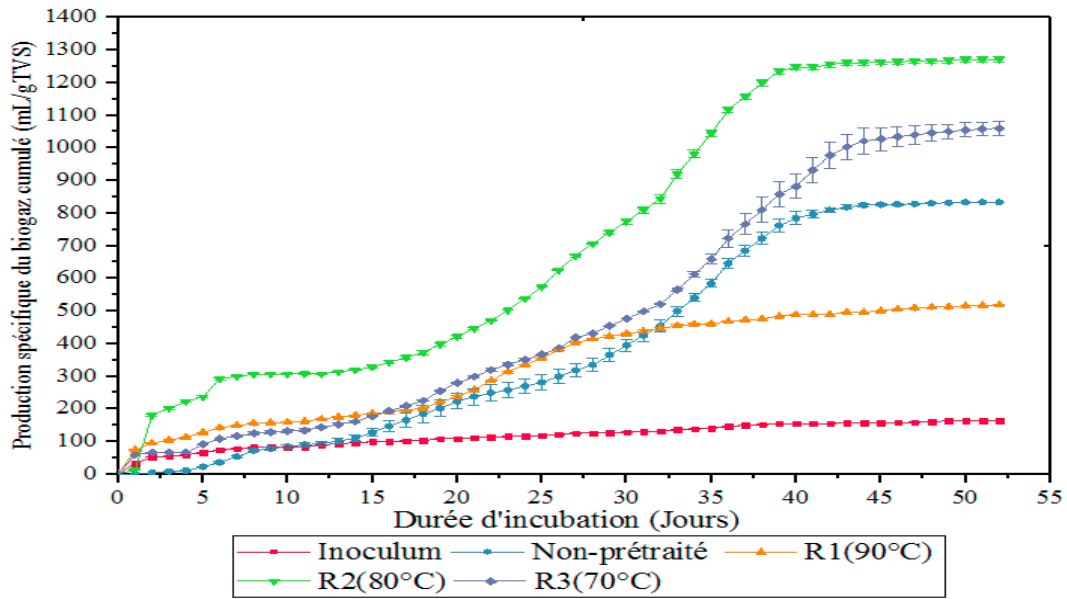


Figure3. Production cumulé de biogaz par l'échantillon non-prétraité, et les échantillons prétraités thermiquement.

L'effet du prétraitement thermique sur la biodégradation des eaux usées de tannerie apparaît clairement dès les premiers jours d'incubation. Les échantillons traités à 90, 80, et 70°C avaient montré une production élevée en comparaison à l'échantillon non-prétraité. Ce dernier avait donné une faible production qui n'avait pas dépassé les 10 mL juste après 8 jours d'incubation, tandis que pour les échantillons prétraités à 70 et 90°C la production était supérieure à 50 mL après 2 jours d'incubation. Le résultat le plus remarquable concernait l'échantillon prétraité à 80°C, qui avait donné un volume de biogaz supérieur à 100 mL après 3 jours d'incubation seulement. Ces résultats montrent bien l'utilité du prétraitement thermique sur la solubilisation de la matière organique dans les des eaux usées de tannerie et son impact sur la digestion anaérobie, car après le chauffage des échantillons pendant 30 minutes sous les températures mentionnées auparavant, la concentration de la DCO soluble avait augmenté favorisant la dégradation rapide de la matière organique dans les échantillons prétraités.

Après 5 jours d'incubation, les courbes PSCB avaient montré des productions relativement ralenties, cela est probablement dû à l'augmentation des concentration d'acides gras volatiles (AGV) qui s'accumulaient et inhibaient les microorganismes méthanogènes[15]. Par ailleurs, après le 15^{ème} jour, les systèmes se rétablissaient et continuaient à produire du biogaz.

Vus les pourcentages élevés, de la solubilisation de DCO, trouvés après le prétraitement thermique à 70 et 80°C qui étaient de 23.25, 55.02%. Cette augmentation s'était reflétée sur la digestion anaérobie où ces échantillons avaient donné les plus grandes valeurs de volume cumulé en biogaz.

Après 52 jours d'incubation la production spécifique de biogaz était de 1060.76 et 1271.25 mL/g TVS respectivement, en comparant avec l'échantillon non-prétraité le volume cumulé était de 833.47 ml/gTVS soit une augmentation de la production de 27.27 et 52.52% respectivement. Climent et al [16] étudiaient l'effet des prétraitements thermiques et mécaniques des boues secondaires sur la production de biogaz dans des conditions

Chapitre VI Résultats et discussions : Partie expérimentale 5

thermophiles, les résultats avaient montré un accroissement de 50% de la production de biogaz pour les boues traitées thermiquement à basse température (70 ° C).

L'échantillon prétraité à 90°C a donné une solubilisation de la DCO et des VDS les plus élevées parmi les températures testées, qui étaient de 81.36 et 19.25% respectivement. Toutefois la production de biogaz était la plus faible et inférieure à celle de l'échantillon non-prétraité. Le volume cumulé par R1 (90°C) était de 518.76 mL/gTVS soit moins de 37.75% de l'échantillon non-prétraité. Des effets similaires ont été observés d'ailleurs par plusieurs chercheurs qui ont testé le prétraitement à hautes températures, Ferrer et al [3] avait étudié l'augmentation de la production de biogaz par prétraitement thermique des boues (70°C) avant la digestion anaérobie thermophile, ils ont conclu qu'il y n'avait eu aucun effet sur la production de gaz à une température élevée (110-134) °C. D'après Bougrier et al [2] une diminution de la biodégradabilité des boues était observée pour des températures supérieures à 100 ° C, ce qui a amélioré la solubilisation des boues mais pas la production de biogaz. Ce phénomène peut être expliqué par le fait que l'augmentation de la température des substrats aurait permis la formation de composés complexes, qui sont difficiles à dégrader par les microorganismes[17]. Menon et al [18] avait expliqué que les sucres réduits présents dans le substrat pourraient réagir avec les acides aminés pour former des substances polymériques colorées contenant de l'azote appelées mélanoidines. Ces composés sont difficiles à dégrader et pourraient même avoir un effet inhibiteur sur le processus de la DA. La génération de mélanoidine est généralement initiée à des températures élevées à partir de 100 ° C.

Autre hypothèse faite par Appels et al [12] que les types de molécules qui sont solubilisées pendant le traitement thermique jouent un rôle important dans l'amélioration de la digestion anaérobie, divers composés peuvent favoriser ou inhiber certaines étapes de ce processus. Il est raisonnable de supposer que de tels composants pourraient être libérés pendant un traitement thermique (par exemple des métaux lourds).

D'après les résultats de la digestion anaérobie des eaux usées de tannerie, il est constaté que l'augmentation de la température du traitement thermique au-delà de 80°C n'a pas un effet positif sur la production de biogaz.

IV.5.3.4 La composition du biogaz

La composition du biogaz produit par tous les échantillons prétraités et non-prétraité sont montrés dans la figure 4. Cette analyse de la composition était faite deux à trois fois par semaine durant la période d'incubation. La figure 4 montre que le pourcentage de méthane pour les échantillons traités thermiquement à 70 et 80 °C avec des valeurs de 72.73 et 84.08% sont supérieures à celui produit par l'échantillon non-prétraité où le pourcentage de CH₄ n'avait pas dépassé les 60%. Ce résultat indiquait bien l'effet du traitement thermique sur la DA. La solubilisation de la matière organique par l'augmentation de la température n'avait pas juste augmenté le volume de biogaz produit, mais avait également amélioré le pourcentage de méthane. Avec un traitement à 80°C, le méthane avait augmenté de 40 % par rapport à celui produit par l'échantillon sans prétraitement. Ce résultat est très satisfaisant vu que le rendement recherché par le procédé de la digestion anaérobie est la meilleure production de méthane.

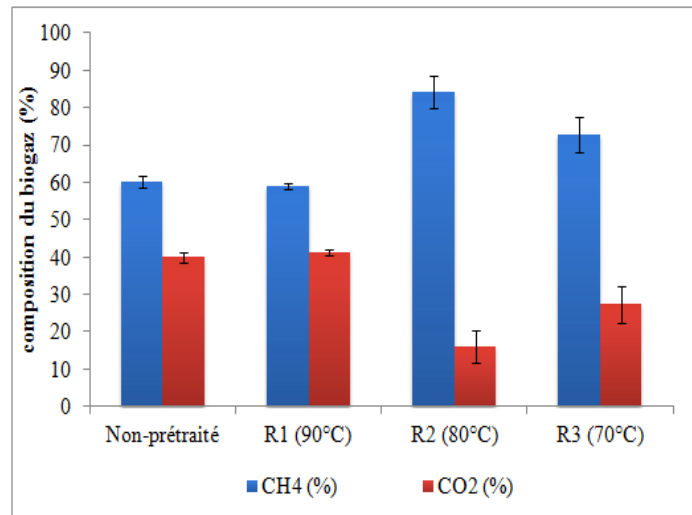


Figure4. Composition du biogaz

IV.5.3.5 effet du prétraitement thermique sur l'élimination de la DCO

La figure 5 regroupe les résultats des pourcentages d'élimination de la DCO totale et soluble, pour les échantillons prétraités thermiquement et le non-prétraité.

Vu les volumes de biogaz produits par les échantillons, il était évident que les pourcentages d'élimination de la DCO étaient plus élevés pour les échantillons prétraités. L'élimination totale de la DCO est la somme du pourcentage d'élimination par le traitement thermique où l'effet de la température renforce la réduction de la DCO totale, en la transformant en fraction soluble[19], plus la dégradation par la digestion anaérobie.

L'élimination maximale de la DCO totale (DCOt) était obtenue par l'échantillon prétraité à 80 ° C (R2). L'efficacité d'élimination variait de 56%, pour les eaux usées de tannerie (EUT) non-prétraitées, à 70 et 74% pour le EUT prétraité à 70 et 80 ° C respectivement. Le prétraitement thermique avait donc augmenté l'efficacité d'élimination de la DCO totale d'environ 30%. Park et al [20] trouvaient que la combinaison du traitement thermique à 80°C et la digestion anaérobie d'un mélange de boues primaire et secondaire avait amélioré l'élimination de la DCO de 28% .

Svensson et al [21] étudiaient la digestion anaérobie dans des conditions mésophiles (37 ° C) des boues d'épuration et des déchets alimentaires avec un post de traitement d'hydrolyse thermique. Les résultats de la réduction de la DCO après les deux traitements avaient augmenté de 68% à 74%. Des résultats similaires étaient rapportés par Alrawashdeh [22] qui avait trouvé une efficacité totale d'élimination de la DCO de 68 à 72,8% après un prétraitement thermique (séchage thermique) à 100 ° C des eaux usées d'usine d'olive et de boues d'épuration avant la digestion anaérobie.

Les prétraitements mentionnés auparavant avaient conduit à la solubilisation de la DCO, qui était devenu plus rapide à dégrader par les microorganismes, ce qui avait donné des pourcentages élevés de réduction de la DCO soluble en comparaison à la DCO totale. López Torres et al [19] avaient rapporté une réduction de la DCOs, après la combinaison du traitement alcalin et la digestion anaérobie, de 94%.

Chapitre VI Résultats et discussions : Partie expérimentale 5

Tous les tests de BMP avaient montré une efficacité d'élimination élevée allant de 85% pour les EUT non-prétraitées à 99,5% pour les EUT prétraitées à 80 ° C. Ce résultat confirme l'effet positif du prétraitement thermique sur la solubilisation de la matière organique facile à consommer par les microorganismes, et par conséquent sur les performances du procédé de la DA des EUT en optimisant la production de biogaz et en rendant les eaux usées moins polluantes lorsqu'elles seraient déchargées dans l'environnement après traitement.

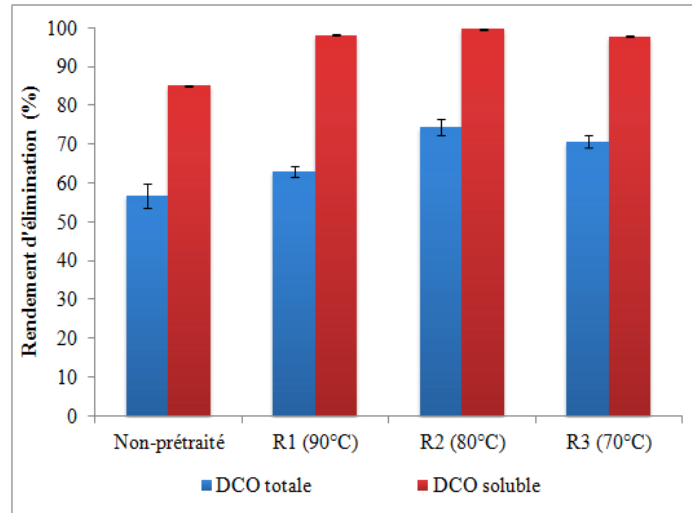


Figure 5. Efficacité d'élimination de la DCO totale et soluble

IV.5.3.6 L'élimination des TS et TVS après le traitement thermique et la digestion anaérobie

La figure 6 montre les résultats des rendements d'élimination des solides totaux (TS) et les solides volatiles totaux (TVS) à la fin de la digestion anaérobie, des échantillons prétraités et le non-prétraité.

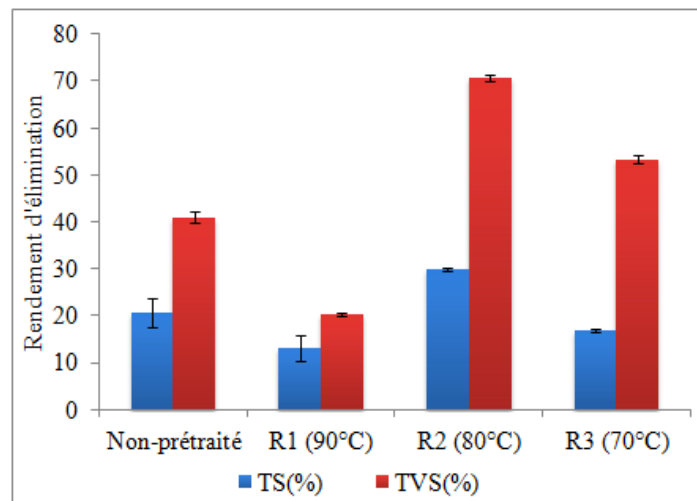


Figure 6. Efficacité d'élimination des TS et TVS

La combinaison du prétraitement thermique avec la digestion anaérobie des eaux usées de tannerie avait amélioré l'élimination des TS et TVS. Les rendements de réduction des TS variaient de 13.01 à 29.80%. Carrère et al [23] avaient mentionné qu'un prétraitement

Chapitre VI Résultats et discussions : Partie expérimentale 5

thermique des boues activées à 160°C pour un HRT de 15 jours avait amélioré la réduction des TS de 25 à 45%. Ce qui était remarquable et que l'efficacité d'élimination des TVS était généralement plus élevée que les efficacités d'élimination des TS.

Pour les TVS, le rendement d'élimination variait de 20.19 à 70.76%, l'échantillon prétraité à 80°C avait donné une valeur, relativement élevée, de la réduction des TVS de 70.76%, ce qui paraît évident vu le volume de biogaz produit par ce substrat. En le Comparant à l'échantillon non-prétraité où l'élimination n'était que de 41.03%. Soit une augmentation de l'efficacité de la digestion anaérobie, pour l'élimination de la matière volatile, de presque 30% de plus que le substrat traité par voie anaérobie seule. Des résultats similaires étaient trouvés par Li et Noike [10], ils avaient étudié l'effet du traitement thermique des boues activées résiduelles en faisant varier la température du prétraitement entre 62 et 175°C et en maintenant un temps de traitement constant de 30 minutes. L'efficacité d'élimination des TVS était supérieure dans tous les cas pour les boues prétraitées. Les meilleurs résultats étaient obtenus pour une température de 170°C, avec une augmentation de 30% de l'efficacité de la dégradation TVS.

IV.5.3.7 L'effet du traitement thermal sur la cinétique de production en méthane

Une compréhension de la cinétique de digestion anaérobie est importante pour étudier la production du méthane et améliorer le rendement du procédé. En raison de la complexité des processus de digestion anaérobie, plusieurs modèles simplifiés ont été développés pour estimer les rendements en biogaz ou en méthane à partir de la digestion anaérobie. Les modèles cinétiques simplifiés les plus utilisés pour la digestion anaérobie sont les modèles de premier ordre, Gompertz, logistiques et Richard.

Dans cette étude, l'investigation de l'effet du traitement thermique sur la production de méthane par la digestion anaérobie était faite à travers l'utilisation de trois modèles simplifiés, qui peuvent être utilisés pour prédire la production en méthane.

L'étude cinétique était réalisée en ajustant les données expérimentales de la production de méthane obtenues à partir des tests BMP avec les trois modèles mentionnés précédemment : le modèle de Gompertz modifié (MG), la fonction Logistique (FL) et le modèle de Richards (MR). Ils étaient appliqués pour déterminer les paramètres suivants : le potentiel de production de méthane (A), le taux maximum de production de méthane (μ_m) et la durée de la phase de latence (λ).

En considérant les résultats obtenus par la digestion anaérobie des échantillons prétraités thermiquement et non prétraités des eaux usées de tannerie. Les résultats sont indiqués dans le tableau 3.

En général, les trois modèles ont fourni des ajustements acceptables pour les données expérimentales des eaux usées de tannerie (voir Figure.7).

Pour MG, dans les premiers jours d'incubation, le modèle ne simule pas bien le commencement de la production du méthane, et spécialement pour les échantillons prétraité à des températures de 80 et 90°C. D'après la figure 7 le modèle prédisait une production de méthane faible dans les premiers jours, mais dans l'expérience vu l'effet du traitement thermique sur la

Chapitre VI Résultats et discussions : Partie expérimentale 5

solubilisation de la DCO des EUT, la production de biogaz a atteint des volumes considérables depuis le commencement de la DA. Des observations similaires étaient remarquées par Ware et al [24] sur la digestion anaérobie des déchets d'abattoirs de volailles. Pour l'échantillon non-prétraité le modèle de Gompertz sous-estime légèrement la production dans les premiers jours, vu que la courbe de Gompertz est de la forme S étendue, tandis que pour ces deux substrats la forme de la courbe est plutôt courbe étagée.

Les valeurs du coefficient de corrélation R^2 de MG étaient de l'ordre de 0,934 à 0,987. Ces résultats confirment que le modèle de Gompertz modifié n'est pas un bon modèle à suivre pour prédire la production de méthane par les EUT.

Pour la production, finale du méthane, le modèle surestime la production pour tous les échantillons prétraités et non-prétraité. Pour les EUT sans prétraitement, le modèle surestime « A » de 43.93%, et pour les échantillons prétraités les pourcentages varient de 1.76 jusqu'à 52.67%. Ces résultats sont compatibles avec les résultats trouvés par les prétraitements testés avant (coagulation et alcalin).

Pour la fonction logistique (FL), le coefficient de corrélation R^2 varie de 0.961 à 0.993, comparant à celui du MG, il y a une amélioration dans la simulation des résultats. D'après la figure 7, la fonction logistique sous-estime la production dans deux phases dans les courbes des volumes cumulés de méthane, la première est dans la phase de latence, pour les échantillons prétraités, la sous-estimation est plus visuelle que pour le non-prétraité. La deuxième sous-estimation est dans le point d'inflexion, d'après les chercheurs, les deux fonctions ont un seul point d'inflexion, et il est fixe dans les deux modèles. La fonction logistique est symétrique par rapport à son point d'inflexion qui existe lorsque la croissance atteint la moitié de sa croissance finale, alors que la fonction de Gompertz est asymétrique par rapport à son point d'inflexion survenant beaucoup plus tôt que celui du modèle logistique, environ $(1/e)$ de sa croissance finale [24,25]. Dans le cas de ces deux modèles à cause de la sous-estimation du point d'inflexion, les deux modèles surestiment le volume maximal de production en méthane [25]. Pour FL, « A » est surestimé dans un intervalle de 2.6 à 18.88%. Patil et al [26] ont signalé des erreurs allant jusqu'à 8,7% en prédisant les productions en méthane de la jacinthe d'eau (Une plante aquatique tropicale) en utilisant des courbes de croissance sigmoïdales, tandis que Raposo et al [27] signalaient des erreurs allant jusqu'à 10% par le modèle cinétique de premier ordre, pour prédire les volumes cumulés de méthane des gâteaux issus de la fabrication d'huile de tournesol.

Comme les courbes définies par ces fonctions sont contraintes par leurs points fixes d'inflexion, le paramètre supplémentaire du modèle de Richards devient très important. L'équation de Richards inclut un paramètre de forme supplémentaire (r) qui permet au point d'inflexion de la courbe d'être à n'importe quelle valeur entre l'asymptote minimale et maximale. Cela permet au modèle de s'adapter à la production maximale de méthane qui se produit à un stade ultérieur de la période d'incubation sans aucun des problèmes inhérents observés en raison du point d'inflexion fixe observé pour les modèles Gompertz et logistiques [28]. Pour cette raison, le modèle Richards fournit la description la plus précise des résultats expérimentaux comparant aux autres modèles mentionnés avant. MR a fourni un ajustement relativement bon aux résultats

Chapitre VI Résultats et discussions : Partie expérimentale 5

expérimentaux, ainsi que des valeurs R^2 variant de 0.985 à 0.997, et une variance maximale du volume ultime de production en méthane de 0.06%, avec des volumes cumulés produits prédits de plus ou moins de 1 mL.

Tous les trois modèles ont prédit une augmentation du taux de production de méthane avec l'augmentation de la température de prétraitement thermique, comme indiqué dans le tableau 3. Même remarque faite par Rajput et al [29] sur l'effet du prétraitement thermique sur la cinétique de production de biogaz des pailles de blé. Les résultats montraient que les pailles de blé prétraitées à 180 ° C montraient une augmentation du taux de production supérieur à 70% par rapport au substrat non prétraité. La valeur de μ_m dans le modèle de Gompertz augmentait de 19.32 mL/g TVS/jour pour le substrat non-prétraité jusqu'à 22.98 et 23.97 mL/g TVS/jour pour les substrats prétraités à des températures de 70 et 80°C respectivement. Sois des augmentations dans la vitesse de production de méthane de 24.06%. Pour FL, « μ_m » pour le non-prétraité était de 22.07 mL/g TVS/jour, cette valeur augmentait jusqu'à 24.65 et 34.68 mL/g TVS/jour pour les deux températures mentionnées avant respectivement. La fonction logistique prédit l'augmentation de la vitesse de production de méthane par le traitement thermal de plus que 57.13%. L'effet du prétraitement thermal se voit aussi sur la durée de la phase de latence. Le modèle modifié de Gompertz prévoyait un temps de phase de latence plus court de 9.59 jours pour le eaux usées de tannerie prétraitée à 80 ° C par rapport à celle des eaux non prétraitée, qui était de 12.08 jours. Et pour la fonction logistique elle a diminué de 14.69 à 10.69 jours.

Les résultats trouvés pour le substrat prétraité à 90°C ont montrés un faible taux de production maximal de méthane μ_m , moins que celui trouvé par le substrat non-prétraité, pour les trois modèles étudiés. Pour ce cas la température plus que 80°C à inhibé la digestion anaérobie comme il était expliqué dans la section IV.5.3.2, ce qui a fait une diminution de la vitesse de production de méthane.

Le modèle de Richards était considéré comme un bon ajustement de la production de méthane pour plusieurs déchets [29]. Les taux de production maximaux de méthane « μ_m » des eaux usées de tannerie prétraitées à 80 et 70 ° C prédites par le modèle de Richard étaient plus élevés que celui des EUT non prétraité aussi plus élevés de ceux prédits par les modèles MG et FL, comme le montre le tableau 3. La valeur de μ_m augmentait de 29.02 à 46.88 mL/g TVS/jour sois une augmentation de 61.54%. Par ailleurs, μ_m était calculé directement des courbes expérimentales (la pente de la phase exponentielle), et les résultats sont les suivants : 29.68 mL / gTVS / jour, pour l'échantillon non prétraité, et 9.93, 46.56, et 32.61 mL / gTVS / jour) pour ceux prétraités à 90, 80, et 70 °C respectivement. Ces résultats sont proches de ceux simulés par le modèle Richards, qui confirment à nouveau que le modèle de Richards représentait bien la production de méthane, des EUT prétraitées thermiquement. De plus, l'augmentation de μ_m des échantillons de prétraitement thermal a démontré la pertinence d'un tel prétraitement sur la digestion anaérobie.

Chapitre VI Résultats et discussions : Partie expérimentale 5

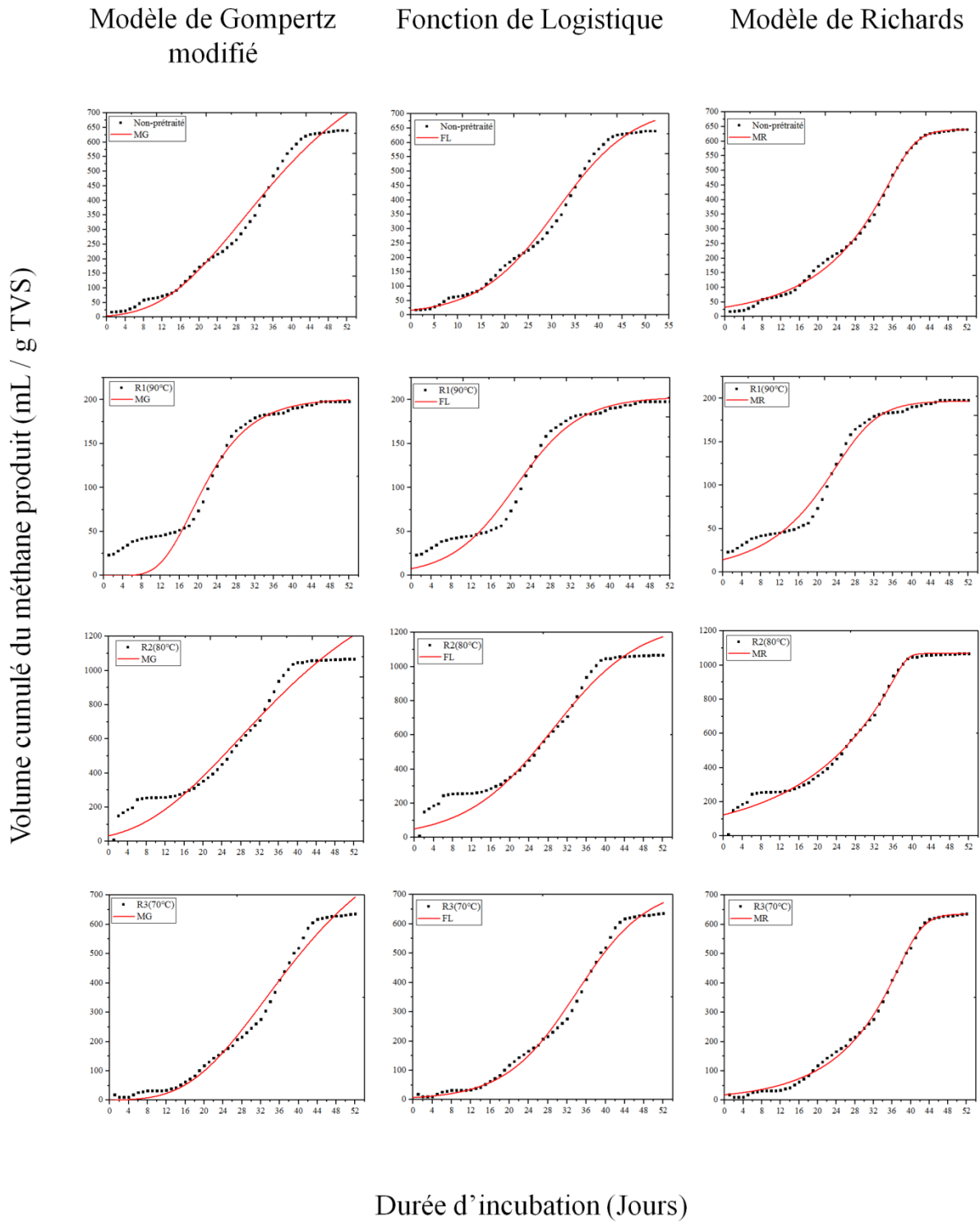


Figure 7. Simulation des modèles avec la production de méthane avec et sans prétraitement thermique (modèle Gompertz = MG ; fonction Logistique= FL; modèle Richard= MR)

Chapitre VI Résultats et discussions : Partie expérimentale 5

Tableau 3 : Paramètres cinétiques estimés avec le modèle modifié de Gompertz (a), la fonction logistique (b) et le modèle de Richards (c)

BMP test	Y (mL/gTVS)	A (mL/gTVS)	μ m [mL/(gTVS*jour)]	λ (Jour)	R ²	r
Modèle de Gompertz Modifié						
Non-prétraité	640.64±14.64	922.08±58.08	19.32±0.09	12.08±1.34	0.986	-
R1 (90°C)	197.97±3.26	201.46 ±3.56	10.73±0.024	11.81±0.38	0.934	-
R2 (80°C)	1067.85±13.83	1630.29±24.99	23.97±0.13	9.59±0.21	0.954	-
R3 (70°C)	636.21±8.66	942.35±66.10	22.98±0.12	9.99±1.35	0.987	-
La fonction logistique						
Non-prétraité	640.64±14.64	729.70±16.01	22.07±0.018	14.55±0.526	0.992	-
R1 (90°C)	197.97±3.26	203.22±2.19	7.82±0.009	7.98±0.28	0.975	-
R2 (80°C)	1067.85±13.83	1269.53±17.69	34.68±0.52	10.69±0.12	0.961	-
R3 (70°C)	636.21±8.66	730.50±17.12	24.65±0.023	11.14±0.49	0.993	-
Modèle de Richards						
Non-prétraité	640.64±14.64	640.46±9.24	29.02±0.16	8.24±0.11	6.44±0.83	0.997
R1 (90°C)	197.97±3.26	197.05±1.65	8.04±1.37	12.53±0.28	3.59±0.50	0.985
R2 (80°C)	1067.85±13.83	1068.55±14.16	46.88±0.029	10.43±1.37	6.7±1.39	0.991
R3 (70°C)	636.21±8.66	636.06±5.36	32.57±0.20	13.63±2.81	6.36±0.81	0.997

IV.5.4 Conclusion

Cette étude a montré les résultats positifs et contrastés du prétraitement thermique des eaux usées de tannerie sur le processus de la digestion anaérobie. Le traitement a augmenté la DCO soluble jusqu'à 81.36 % par rapport à l'échantillon non-prétraité, et la réduction des TS et TVS de 9.3 et 36.69 % respectivement.

La température optimum qui a influencé sur la digestion anaérobie était de 80°C, où une solubilisation de la DCO de 55.02% a augmenté la production du biogaz de 52.52%, avec une amélioration de son composition de 60% à 84.08% de CH₄.

Néanmoins, 10°C de plus dans le prétraitement étaient suffisants pour mener le processus à éprouver une sous-performance évidente, comme le montrent les tests BMP du substrat prétraité à 90°C. À la fin, les modèles Gompertz et logistiques à trois paramètres ont été limités dans l'application aux modèles de dégradation de substrats plus complexes. Lorsqu'il s'agit de substrats plus complexes comme les EUT, le quatrième paramètre du modèle de Richards permet une variabilité dans les données prédites et donc un meilleur ajustement aux courbes expérimentales.

Les résultats présentés dans cette partie sont prometteurs pour le traitement thermal des effluents de tannerie avant DA afin d'augmenter la production en biométhane et de promouvoir l'élimination des solides organiques.

Références

- [1] A. Mottet, J. P. Steyer, S. Délérís, F. Vedrenne, J. Chauzy, and H. Carrère, “Kinetics of thermophilic batch anaerobic digestion of thermal hydrolysed waste activated sludge,” *Biochem. Eng. J.*, vol. 46, no. 2, pp. 169–175, 2009.
- [2] C. Bougrier, J. P. Delgenès, and H. Carrère, “Effects of thermal treatments on five different waste activated sludge samples solubilisation, physical properties and anaerobic digestion,” *Chem. Eng. J.*, vol. 139, no. 2, pp. 236–244, 2008.
- [3] I. Ferrer, S. Ponsá, F. Vázquez, and X. Font, “Increasing biogas production by thermal (70 °C) sludge pre-treatment prior to thermophilic anaerobic digestion,” *Biochem. Eng. J.*, vol. 42, no. 2, pp. 186–192, 2008.
- [4] A. MOTTET, “Recherche d’indicateurs de biodégradabilité anaérobie et modélisation de la digestion anaérobie thermophile : Application aux boues secondaires d’épuration non traitées et prétraitées thermiquement,” Université Montpellier II, 2009.
- [5] K. S. B. Kameswari, C. Kalyanaraman, and K. Thanasekaran, “Evaluation of various pre-treatment processes on tannery sludge for enhancement of soluble chemical oxygen demand,” *Clean Technol. Environ. Policy*, vol. 16, pp. 369–376, 2014.
- [6] C. Bougrier, H. Carrère, D. Loisel, J.-P. J.-P. Delgenès, and H. Carrère, “Combination of Thermal Treatments and Anaerobic Digestion to Reduce Sewage Sludge Quantity and Improve Biogas Yield,” *Process Saf. Environ. Prot.*, vol. 84, no. 4, pp. 280–284, 2006.
- [7] J. Kim, C. Park, T. Kim, M. Lee, S. Kim, S. Eung-wook Kim, and J. Lee, “Effects of Various Pretreatments for Enhanced Anaerobic Digestion with Waste Activated Sludge,” *J. Biosci. Bioeng.*, vol. 95, no. 3, pp. 271–275, 2003.
- [8] M. Takashima and Y. Tanaka, “Acidic thermal post-treatment for enhancing anaerobic digestion of sewage sludge,” *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 2, no. 2, pp. 773–779, 2014.
- [9] H. Carrere, G. Antonopoulou, R. Affes, F. Passos, A. Battimelli, G. Lyberatos, and I. Ferrer, “Review of feedstock pretreatment strategies for improved anaerobic digestion: From lab-scale research to full-scale application,” *Bioresour. Technol.*, vol. 199, pp. 386–397, 2016.
- [10] Y. Y. Li and T. Noike, “Upgrading of Anaerobic Digestion of Waste Activated Sludge by Thermal Pretreatment,” *Water Sci. Technol.*, vol. 26, no. January 1992, pp. 857–866, 1992.
- [11] E. Neyens and J. Baeyens, “A review of thermal sludge pre-treatment processes to improve dewaterability,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 98, no. 1–3, pp. 51–67, 2003.
- [12] L. Appels, J. Degève, B. Van der Bruggen, J. Van Impe, and R. Dewil, “Influence of low temperature thermal pre-treatment on sludge solubilisation, heavy metal release and anaerobic digestion,” *Bioresour. Technol.*, vol. 101, no. 15, pp. 5743–5748, 2010.
- [13] M. R. Salsabil, J. Laurent, M. Casellas, and C. Dagot, “Techno-economic evaluation of thermal treatment, ozonation and sonication for the reduction of wastewater biomass volume before aerobic or anaerobic digestion,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 174, no. 1–3, pp. 323–333, 2010.
- [14] X. Liu, W. Wang, X. Gao, Y. Zhou, and R. Shen, “Effect of thermal pretreatment on the physical and chemical properties of municipal biomass waste,” *Waste Manag.*, vol. 32, no. 2, pp. 249–255, 2012.
- [15] L. Appels, B. Nys, J. Lauwers, J. Van Impe, J. Degreve, and R. Dewil, “Thermal Hydrolysis As a Pre- Treatment for Enhancing the Anaerobic Digestion of Waste Activated Sludge: Influence on Sludge Characteristics and Digestibility,” in *Proceedings Venice 2010, Third International Symposium on Energy from Biomass and Waste*, 2010, no. November 2010, pp. 8–11.
- [16] M. Climent, I. Ferrer, M. del M. Baeza, A. Artola, F. Vázquez, and X. Font, “Effects of thermal and mechanical pretreatments of secondary sludge on biogas production under

Chapitre VI Résultats et discussions : Partie expérimentale 5

- thermophilic conditions,” *Chem. Eng. J.*, vol. 133, no. 1–3, pp. 335–342, 2007.
- [17] R. Rafique, T. G. Poulsen, A. S. Nizami, Z. ul Z. Asam, J. D. Murphy, and G. Kiely, “Effect of thermal, chemical and thermo-chemical pre-treatments to enhance methane production,” *Energy*, vol. 35, no. 12, pp. 4556–4561, 2010.
- [18] A. Menon, F. Ren, J. Y. Wang, and A. Giannis, “Effect of pretreatment techniques on food waste solubilization and biogas production during thermophilic batch anaerobic digestion,” *J. Mater. Cycles Waste Manag.*, vol. 18, no. 2, pp. 222–230, 2016.
- [19] M. López Torres and M. d C. Espinosa Llorens, “Effect of alkaline pretreatment on anaerobic digestion of solid wastes,” *Waste Manag.*, vol. 28, no. 11, pp. 2229–2234, 2008.
- [20] W. J. Park and J. H. Ahn, “Effects of microwave pretreatment on mesophilic anaerobic digestion for mixture of primary and secondary sludges compared with thermal pretreatment,” *Environ. Eng. Res.*, vol. 16, no. 2, pp. 103–109, 2011.
- [21] K. Svensson, O. Kjølraug, M. J. Higgins, R. Linjordet, and S. J. Horn, “Post-anaerobic digestion thermal hydrolysis of sewage sludge and food waste: Effect on methane yields, dewaterability and solids reduction,” *Water Res.*, vol. 132, pp. 158–166, 2018.
- [22] K. A. bkoor Alrawashdeh, “Improving Anaerobic Co-digestion of Sewage Sludge with Thermal Dried Olive Mill Wastewater,” *Waste and Biomass Valorization*, vol. 0, no. 0, p. 32, 2018.
- [23] H. Carrère, C. Dumas, A. Battimelli, D. J. Batstone, J. P. Delgenès, J. P. Steyer, and I. Ferrer, “Pretreatment methods to improve sludge anaerobic degradability: A review,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 183, no. 1–3, pp. 1–15, 2010.
- [24] A. Ware and N. Power, “Modelling methane production kinetics of complex poultry slaughterhouse wastes using sigmoidal growth functions,” *Renew. Energy*, vol. 104, pp. 50–59, 2017.
- [25] M. E. Terms and R. Hoffmann, “Comparison of the Logistic and the Gompertz Growth Functions Considering Additive and Multiplicative Error Terms Author (s): S . Vieira and R . Hoffmann Source : Journal of the Royal Statistical Society . Series C (Applied Statistics), Vol . 26 , No . ,” *J. R. Stat. Soc. Ser. C (Applied Stat.*, vol. 26, no. 2, pp. 143–148, 2016.
- [26] and G. K. M. R. Jagadish H. Patil, Malourdu Antony Raj, P. L. Muralidhara, S. M. Desai, “Kinetics of Anaerobic Digestion of Water Hyacinth Using Poultry Litter as Inoculum,” *Int. J. Environ. Sci. Dev.*, vol. 3, no. 2, pp. 3–7, 2012.
- [27] F. Raposo, R. Borja, M. A. Martín, A. Martín, M. A. de la Rubia, and B. Rincón, “Influence of inoculum-substrate ratio on the anaerobic digestion of sunflower oil cake in batch mode: Process stability and kinetic evaluation,” *Chem. Eng. J.*, vol. 149, no. 1–3, pp. 70–77, 2009.
- [28] C. P. D. Birch, “A new generalized logistic sigmoid growth equation compared with the Richards growth equation,” *Ann. Bot.*, vol. 83, no. 6, pp. 713–723, 1999.
- [29] A. A. Rajput, Zeshan, and C. Visvanathan, “Effect of thermal pretreatment on chemical composition, physical structure and biogas production kinetics of wheat straw,” *J. Environ. Manage.*, vol. 221, no. April, pp. 45–52, 2018.
- [30] L. Altaş, “Inhibitory effect of heavy metals on methane-producing anaerobic granular sludge,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 162, no. 2–3, pp. 1551–1556, 2009.
- [31] A. Ware and N. Power, “Biogas from cattle slaughterhouse waste: Energy recovery towards an energy self-sufficient industry in Ireland,” *Renew. Energy*, vol. 97, pp. 541–549, 2016.

L'effet de l'oxydation par peroxyde d'hydrogène sur la digestion anaérobie des eaux usées de tannerie

IV.6.1 Introduction

Le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) est un oxydant des plus utilisés dans le traitement de divers polluants tels que le nitrite et l'hypochlorite de cyanure, les composés aromatiques phénoliques, le formaldéhyde, le sulfite, le thiosulfate, les composés sulfurés et les composés organiques [1]. Il se décompose exo-thermiquement en eau et en oxygène, cette réaction de décomposition dépend de la température, du pH de la solution et de la présence d'impuretés[1,2]. L'oxydation par le H_2O_2 est un procédé d'oxydation avancée (POA) représentant une technologie prometteuse, contrairement aux oxydants inorganiques classiques tels que le chlore et l'hypochlorite, le peroxyde d'hydrogène ne produit aucun sous-produit nocif ou polluant, parce que ces sous-produits sont seulement l'eau et l'oxygène[1].

L'objectif de cette étude était d'évaluer l'effet du prétraitement avec H_2O_2 sur la digestion anaérobie des eaux usées de tannerie, en étudiant les points suivants :

- L'utilisation de différentes concentrations de H_2O_2 pour augmenter la solubilisation de la DCO des eaux usées de tannerie.
- Déterminer le temps de contact qui résulte en la meilleure augmentation de la DCO soluble.
- Evolution des rendements d'augmentation de la DCO soluble et de la réduction du Cr, de la DCO totale et des TS et TVS.
- Evaluer l'effet du prétraitement par oxydation sur la DA, en termes de production de biogaz et de méthane.
- Estimation des paramètres cinétiques par la simulation des résultats expérimentaux obtenus avec le modèle de Gompertz modifié, la fonction Logistique et le modèle de Richards.

Chapitre IV Résultats et discussions : Partie expérimentale 6

IV.6.2 Méthodes et matériels

IV.6.2.1 Origine du Substrat

Les eaux usées de tannerie utilisées dans cette étude sont de la même source que l'étude précédente, et étaient préparés de la même façon (voir section IV.3.2.1) .

Le substrat était stocké à 4°C dans le réfrigérateur avant utilisation ultérieure. Les caractéristiques des eaux usées brutes sont indiquées dans le tableau 1.

Tableau 1 : Caractéristiques des eaux usées des tanneries (mélange)

Paramètre	Unité	Substrat	Inoculum
pH	-	4.21±0.01	7.44±0.01
TS	mg/L	14934.50±4.50	27770±5.60
TVS	mg/L	5126.66±26.66	15610±14.32
TVS/TS	%	34.32±5.92	56.21±2.55
DCOt	mg/L	18216.31±22.40	32270.01±72.30
DCOs	mg/L	13303.52±126.38	18278.40±108.50
Total Cr	mg/L	146.16±6.20	-

IV.6.2.2 Inoculum

L'inoculum utilisé dans cette étude était de la même source que l'étude précédente, et préparé de la même façon dans la section IV.3.2.2.

IV.6.2.3 Prétraitement par le H₂O₂

Les eaux usées de tannerie étaient prétraitées avec une solution de H₂O₂ afin d'augmenter la DCO soluble (DCOs) et diminuer la concentration du chrome totale. Le pH des échantillons des EUT étaient ajustés à 3.0 en utilisant du H₂SO₄ suivant la méthode décrite par Kameswari et al [3]. Ce traitement fournit les conditions favorisant la décomposition de H₂O₂. Le procédé est conduit sans ajout de catalyseurs externes ou d'autres agents activateurs (UV, O₃, etc.); par conséquent, les coûts et la complexité du traitement sont considérablement réduits[4]. Après l'ajustement du pH les concentrations de peroxyde d'hydrogène étaient variées de 0.5, 1, 2, et 4 g de H₂O₂/L, en utilisant une solution de 30% (m/v) dans des béchers remplis de 800 mL d'échantillons. Les béchers étaient agités pendant 10, 20, 30 et 60 minutes à 300 tr / min en utilisant un agitateur magnétique non chauffant de 6 positions 50-850 tr / min (VELP; France); Le prétraitement était effectué à une température ambiante (c'est-à-dire à 27 ° C).

Des échantillons du surnageant étaient prélevés de chaque bécher correspondant à chaque temps de contact testé. Après 30 minutes de décantation les dosages de la DCO soluble étaient effectués pour tous les échantillons afin de déterminer le temps de contact optimal, pour l'appliquer aux différentes expériences. En effet, des expériences de prétraitement au H₂O₂ étaient réalisées, en utilisant le temps de contact optimal, afin d'évaluer son effet sur les autres

Chapitre IV Résultats et discussions : Partie expérimentale 6

paramètres : la DCO totale (DCOt), la DCO soluble, les solides totaux (TS), les solides volatils totaux (TVS) ainsi que le chrome total.

IV.6.2.4 BMP test

Le rapport inoculum / substrats (I / S) utilisé pour effectuer les tests BMP était fixé à 1,5 en termes de TVS.

Les étapes suivies pour la préparation des BMP test étaient détaillées dans le chapitre Méthodes et matériels section III.4 et la composition des échantillons des tests BMP sont présentés dans le tableau 2.

Tableau 2 : Composition des BMP test

BMP test	TVS (mg/L)	Volume (mL)	Eau de robinet (mL)	Nutriments (mL)
Inoculum (control)	15610±14.32	100.0±0.5	480.0±0.5	20.0±0.5
Non-prétraité	5126.66±26.66	202.99±0.5	277.00±0.5	20.0±0.5
R1(0.5g H ₂ O ₂ /L)	4740±5.40	219.54±0.5	260.45±0.5	20.0±0.5
R2(1g H ₂ O ₂ /L)	4440±12.73	234.38±0.5	245.61±0.5	20.0±0.5
R3(2g H ₂ O ₂ /L)	4430±11.45	234.91±0.5	245.08±0.5	20.0±0.5
R4(4g H ₂ O ₂ /L)	4240±10.30	245.44±0.5	234.55±0.5	20.0±0.5

IV.6.3 Résultats et discussions

IV.6.3.1 Effet du prétraitement par H₂O₂ sur la solubilisation de la DCO

La solubilisation des substances organiques des eaux usées de tannerie était évaluée à partir des résultats de la variation de la DCOs.

En premier, le temps d'agitation optimal était déterminé en considérant le suivi du rendement d'amélioration de la solubilisation en fonction du temps d'agitation, et ce temps correspondait à l'amélioration maximale de la DCOs du substrat.

Les temps d'agitation considérés étaient de 10, 20, 30 et 60 minutes, après chaque temps un échantillon était prélevé est analysé pour la DCOs, les résultats sont montrés dans la figure1.

La première observation est que la solubilisation de la matière organique était presque instantanée, en effet, juste après l'addition de H₂O₂ aux eaux usées brutes, la MO s'était solubilisée. La solubilisation de la DCO avait augmentée avec la concentration de H₂O₂ et le temps de la réaction la même remarque était rapportée par Liu et al [5] sur le prétraitement des boues d'épuration par H₂O₂.

La concentration initiale de la DCO soluble était de 13303.52 mg/L, après un temps de réaction de 10 minutes, elle a augmenté jusqu'à 15451.91, 15957.42, 18232.18, et 36430.33mg/L par des concentrations de 0.5, 1, 2, et 4 g H₂O₂/L respectivement. Soit des pourcentages d'amélioration de 17.26, 21.09, 38.36, et 176.47 % respectivement. Cela montre que la plus forte concentration de H₂O₂ soit (4 g/L) avait amélioré la solubilisation de la DCO de presque 3 fois la concentration initiale. Dans l'étude de Kameswari et al [3] sur l'effet de plusieurs prétraitement sur la solubilisation de la DCO dans les boues primaires de tannerie une concentration de 0,06 g H₂O₂/L avait entraîné une augmentation de la DCOs de 1270 à 1810

Chapitre IV Résultats et discussions : Partie expérimentale 6

mg / L, soit une augmentation de 42,5%. Tandis que pour Feki et al[6] L'oxydation des boues activées par l' H_2O_2 dans des conditions optimales (pH 3 ; 1.8 g/L H_2O_2 et 2 heures d'agitation) avait augmenté la solubilisation jusqu'à une valeur de 19,2%. Ces résultats montrent que l'oxydation par H_2O_2 a un effet différencié sur la solubilisation de la DCO des substrats. Ces résultats montrent aussi l'efficacité de la conversion des composés organiques en composés plus solubles qui seraient facilement biodégradables, durant le traitement biologique, et qui garantiraient la disponibilité de grandes quantités de substrat organique dégradable pour un traitement ultérieur de digestion anaérobie.

La DCO soluble enregistrait des augmentations au fur et à mesure que le temps d'agitation augmentait, après 30 minutes il était enregistré une faible augmentation de la DCO soluble en utilisant la plus faible concentration de H_2O_2 , tandis que pour les deux autres concentrations intermédiaires, elles augmentaient jusqu'à, 59,55, et 184 %, Ceci est dû à la réaction de la matière organique avec les concentrations de l'oxydant ajouté.

Cette expérience montre bien l'effet de l'agitation et du temps de contact avec l' H_2O_2 sur la solubilisation. Après 60 minutes d'agitation, la solubilisation atteignait des valeurs maximales, qui sont regroupés dans la figure 2.

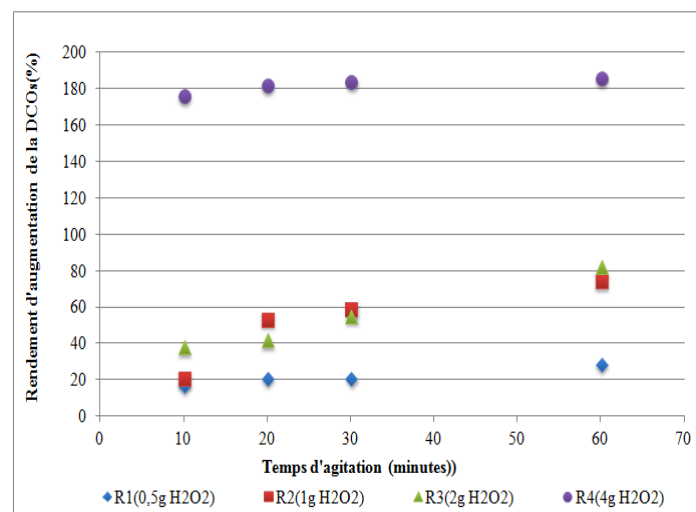


Figure1. Rendement de l'augmentation de la DCO soluble en fonction du temps

Après avoir précisé le temps d'agitation qui était de 60 minutes, l'expérience était répétée pour avoir une vue complète sur l'effet du traitement par oxydation.

La figure 2 montre l'effet de la concentration de H_2O_2 et du temps d'agitation sur l'augmentation de la concentration de la DCO soluble. Il y a une augmentation linéaire des concentrations de la DCO soluble avec l'augmentation de la concentration du H_2O_2 .

Après 60 minutes, la solubilisation atteignait des valeurs maximales de 16968.42, 23034.47, 24045.48, et 37694.09 mg/L soit des pourcentages d'augmentation de 28.77, 74.80, 82.47, et 186.06% par 0.5, 1, 2, et 4 g de H_2O_2 /L respectivement.

Le rapport de la DCO soluble sur la DCO totale augmentait avec l'augmentation des concentrations de H_2O_2 de la solution. Il varie de 0,26 pour l'échantillon non prétraité à 0,88 pour l'échantillon prétraité à 4 g de H_2O_2 /L. Pour les autres échantillons, les résultats étaient comme suit: 0.40, 0.62 et 0.66 respectivement pour 0.5, 1 et 2 g/L de H_2O_2 . Kim et al [1] avaient

Chapitre IV Résultats et discussions : Partie expérimentale 6

enregistré une augmentation de 0.54 du rapport DCOs/DCOt après 2 heures d'agitation par une concentration de peroxyde d'hydrogène de 1,6 M. Les valeurs du rapport DCOs/DCOt met en évidence la conversion des particules en matière organique soluble dans les effluents, ce qui conduirait à une meilleure digestibilité des matières organiques des rejets.

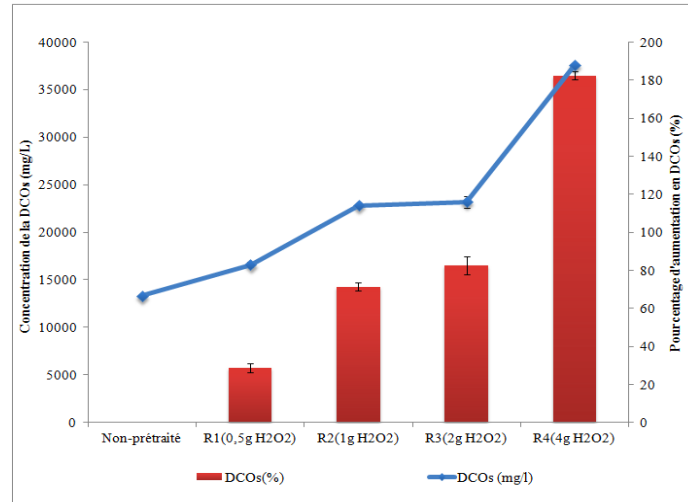
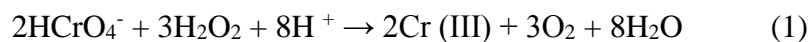


Figure2. Effet du prétraitement par oxydation sur la solubilisation de la DCO

IV.6.3.2 Efficacité de l'élimination du chrome

Le chrome (Cr) existe à différents états d'oxydation (+2, +3, +4, +5 et +6), mais les deux formes les plus présentes dans les eaux usées industrielles étaient le chrome trivalent et le chrome hexavalent [7,8]. L'élimination du Cr (III) est influencée par le pH de la solution, selon Modhave et al [9] à un pH compris entre 6,5 et 7,0, plus de 99,00% du Cr (III) étaient éliminés. Dans notre étude, le pH de la solution était ajusté de 4.12 à 3, donc une faible quantité de H₂SO₄ était utilisée. Le but est de voir l'effet du H₂O₂ seul sur la caractérisation des eaux usées de tannerie. Donc dans le cas de la réduction du chrome total, elle ferait référence à l'élimination du Cr VI.

La figure 4 montre l'effet du prétraitement par oxydation sur l'élimination du chrome totale. L'addition de H₂O₂ a favorisée la précipitation du chrome. Selon Modhave et al [9] le traitement d'un effluent contenant du Cr (VI) avec une solution de H₂O₂ (30% v/v) à pH initial de l'effluent, conduit à la réduction du Cr (VI) en Cr (III) suivant la réaction (1) donnée ci-dessous.



Avec une concentration initiale de 146.16 mg/L l'ajout de l'oxydant a amélioré l'élimination du chrome total de 10.84 à 40.60% pour les concentrations de 0.5 à 4 g de H₂O₂ ajoutées. On observe que le rendement d'élimination du chrome augmentait au fur et à mesure que la concentration de H₂O₂ augmentait, la même remarque était rapportée par Rameshraj et al [10]. Comme le chrome est un agent inhibiteur de la digestion anaérobie, son élimination par le H₂O₂ est par conséquent un plus pour la digestion anaérobie.

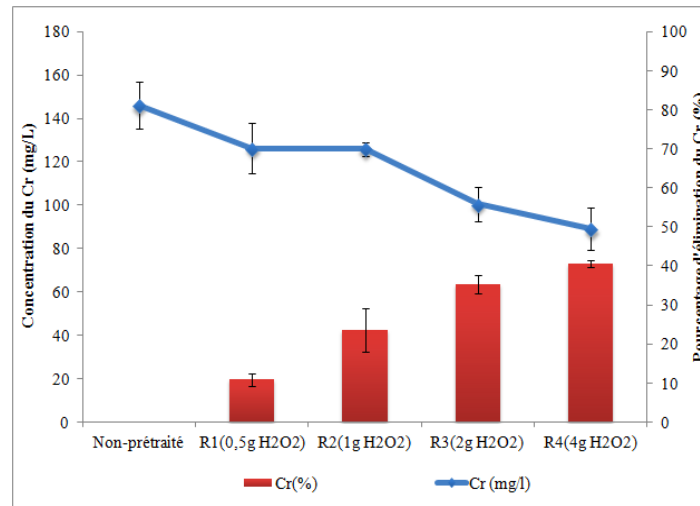


Figure3. L'effet du prétraitement par oxydation sur l'élimination du chrome

IV.6.3.3 L'effet du prétraitement par oxydation sur la réduction des TS et TVS

Les concentrations des TS des eaux usées de tannerie ont été mesurées pour confirmer l'effet de l'oxydation du peroxyde d'hydrogène sur la désintégration des solides dans les eaux usées. La figure 4 montre l'effet du traitement par H_2O_2 sur la réduction des concentrations des solides totaux (TS) et des solides volatiles totaux (TVS). Pour les TS la concentration initiale était de 14934.50 mg/L, après l'ajout des concentrations de 0.5, 1, 2, et 4 g/L de peroxyde d'hydrogène les concentrations des TS étaient diminuées jusqu'à 14450, 14360, 13650, et 13415 mg/L respectivement, soit des réductions de 3.24, 3.84, 8.60 et 10.17% pour R1, R2, R3 et R4 respectivement. Rivero et al [11] trouvaient une amélioration maximale de 15,2% de la réduction des solides dans les boues par un traitement d'oxydation avec une concentration de 2 g H_2O_2 .

Pour les TVS la concentration initiale était 5126.66 mg/L, après le traitement par oxydation les concentrations des échantillons ont diminuées aux valeurs suivantes : 4740, 4440, 4430, et 4240 mg/L pour R1, R2, R3 et R4 respectivement, soit des réductions de 7.54, 13.39, 13.58 et 17.29 % pour les échantillons mentionnés auparavant.

Ce résultat montrait que le peroxyde d'hydrogène seul a un effet sur la décomposition des solides dans les eaux usées de tannerie. Les formes actives de l'oxydant générés par la réaction de décomposition du H_2O_2 généralement sont les radicaux hydroxyles ($OH\cdot$) et les radicaux hydroperoxyde ($HO_2\cdot$). Ces radicaux attaquent les particules dans les eaux usées et conduisent à leur destruction, ce qui entraîne non seulement la génération de la DCO soluble, mais aussi la réduction des solides[6]. D'autres chercheurs recommandaient une combinaison entre l'oxydation par H_2O_2 et un autre prétraitement pour augmenter davantage la décomposition de H_2O_2 en radicaux hydroxyles, donc plus de solubilisation de la matière organique qui résulterait en l'amélioration du processus de DA. Des exemples de prétraitements tels que le chauffage conventionnel ou par microondes[12], le couplage du peroxyde d'hydrogène avec les rayons UV[2], où encore le prétraitement par $NaOH/H_2O_2$ [13].

Chapitre IV Résultats et discussions : Partie expérimentale 6

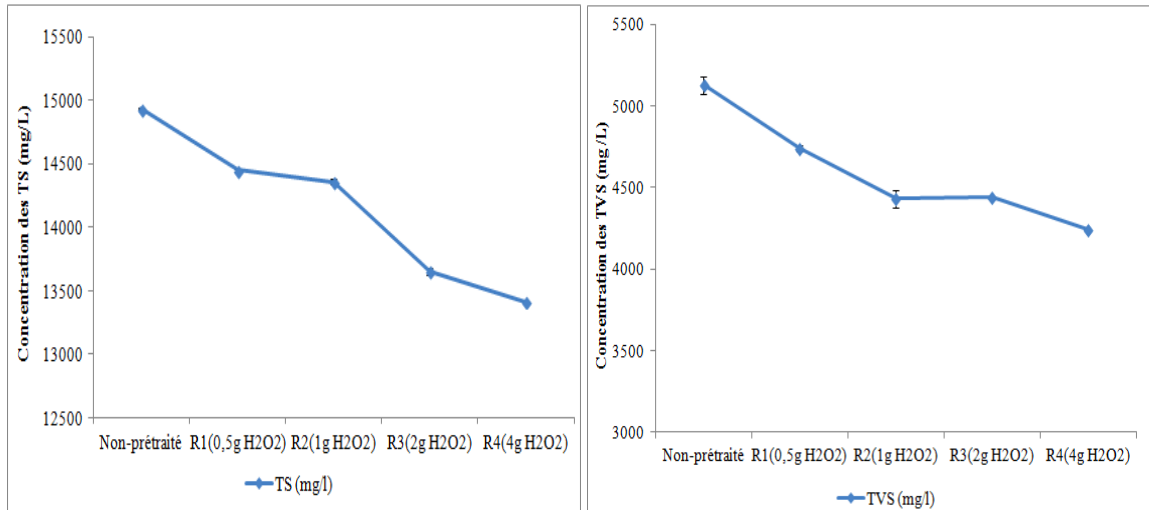


Figure4. L'effet du prétraitement par oxydation sur la réduction des TS et TVS

IV.6.3.4 Effet du prétraitement par oxydation sur la digestion anaérobie des eaux usées de tannerie

Des tests BMP ont été réalisés et suivis pendant la durée d'incubation de 43 jours. Les courbes de la production spécifique cumulée du biogaz sont illustrées dans la figure 5.

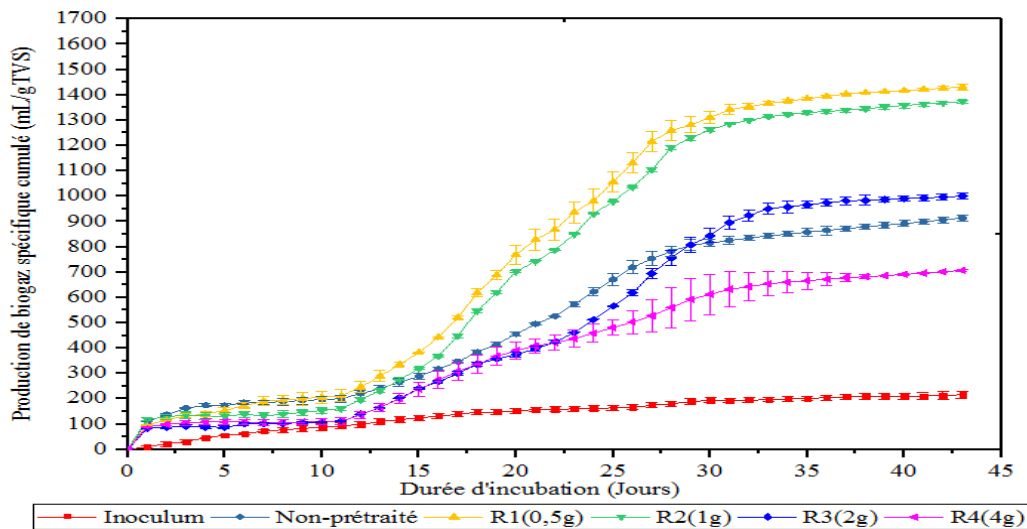


Figure 5. Production de biogaz spécifique cumulée (mL biogaz / g TVS)

L'effet du prétraitement par H_2O_2 sur la biodégradation des eaux usées de tannerie n'apparaît pas clairement dans les premiers jours d'incubation malgré les concentrations élevées de la DCO soluble. Après le 2^{ème} jour de faibles productions de biogaz étaient enregistrées par tous les échantillons prétraités et non prétraités. Ceci est dû probablement à une phase d'adaptation des microorganismes au substrat en plus de la formation des acides gras volatiles (AGV) qui

Chapitre IV Résultats et discussions : Partie expérimentale 6

freinent l'activité des méthanogènes, et vu que les eaux usées de tannerie sont riches en lipides[14], la formation des AGV est plus importante que par les protéines et les glucides.

Après les 10 jours il y a une accélération de la production de biogaz par les échantillons prétraités par 0.5 et 1 g/L de H_2O_2 , ce qui n'était pas prévu, car ces deux concentrations avaient enregistrés les faibles pourcentages d'augmentation de la DCO soluble et de l'élimination du chrome. Tandis que le R4 (4g H_2O_2) qui avait enregistré les valeurs maximales de solubilisation et d'élimination du chrome, avait montré une très faible production de biogaz, avec une phase exponentielle réduite par rapport à celles des autres courbes des échantillons prétraités.

Même chose a été remarquée pour R3 (2g H_2O_2) où la production était plus faible que la production de l'échantillon non-prétraité dans la phase exponentielle, et après 25 jours il y avait une accélération de la production et qui avait dépassé la production maximale de l'échantillon non-prétraité. Malgré la grande solubilisation de la matière organique et l'élimination de l'inhibiteur, le système anaérobie n'avait pas bien répondu en donnant un rendement efficace en termes de volume de biogaz produit. Même effet était enregistré par Eskicioglu et al [15] avec des boues d'épuration traités par une concentration de 1 g H_2O_2 /g TS, atteignant une solubilisation d'environ 200%, le rendement en méthane était inférieur de 25% à celui de l'échantillon témoin indiquant que dans le cas du traitement des boues d'épuration, l'oxydation par H_2O_2 diminue le taux de production de méthane.

Ce phénomène peut s'expliquer par l'apparition d'un nouvel inhibiteur qui est le H_2O_2 résiduaire qui n'a pas réagit avec la matière organique. Les fortes concentrations de H_2O_2 qui n'avaient pas réagi avec la matière organique étaient transférées avec le substrat prétraité dans les batchs anaérobies, et résultant en une inhibition de l'inoculum par l'oxydant. D'après les résultats des tests de BMP de digestion anaérobie des boues, Liu et al[5] avaient confirmé que les stades d'hydrolyse-acidification et de méthanogenèse étaient tous deux inhibés par le H_2O_2 résiduel. Dans leur étude l'effet inhibiteur sur l'activité métabolique des méthanogènes était beaucoup plus remarqué, ce qui a empêché la conversion de l'acide acétique en méthane dans les premiers jours. Et pour confirmer cette théorie, ils avaient utilisé la catalase (un enzyme héminique qui catalyse la dismutation du peroxyde d'hydrogène en eau et dioxygène) pour décomposer le H_2O_2 résiduel dans les boues prétraitées. Les résultats étaient remarquables, après 10 minutes, plus de 2000 mg / L de H_2O_2 résiduel dans les boues prétraitées étaient presque décomposés, et la phase de latence dans les courbes de la digestion anaérobie avait diminué de 1.0 à 0.5 jour. Ces résultats avaient confirmé que le H_2O_2 résiduel avait sûrement un effet inhibiteur sur la digestion anaérobie des boues prétraitées.

La production spécifique de biogaz enregistré après 43 jours d'incubation était de 892.45, 1416.94, 1358.68, 990.17 et 691.06 mL / g TVS respectivement pour l'échantillon non-prétraité et ceux des échantillons prétraités par 0.5, 1, 2, et 4 g/L de H_2O_2 . Cela représentait en pourcentages d'augmentation : 58.77 %, 52.24%, et 10.94% pour R1, R2 et R3 respectivement, et pour R4 une réduction de production de 22.56%. Plusieurs chercheurs avaient étudié l'effet du peroxyde d'hydrogène sur la production de biogaz par différents substrats [4,16–18]. Song et al [16] trouvaient que le traitement des pailles de riz par 4% et 3% de H_2O_2 (w/w), donna des volumes de biogaz produits de 327,5 et 319,7 mL /gVS respectivement, plus élevés que

Chapitre IV Résultats et discussions : Partie expérimentale 6

l'échantillon non prétraité d'environ 30,2%. Feki et al [6] couplait l'oxydation par H_2O_2 avec l'électrolyse pour avoir plus d'effet sur la digestion anaérobie des boues activées. Dans des conditions optimales de pH 3.0, 1.8 g / L de H_2O_2 et 2 h d'agitation et en appliquant une densité de courant de $2,5 A/dm^2$, le rendement de biogaz augmentait de 78 % par rapport à la boue non prétraitée. Une combinaison entre le traitement par de l'acide nitreux (HNO_2) et du peroxyde d'hydrogène des boues activées résiduaires avait considérablement amélioré le potentiel en méthane du substrat de 59 à 83% [19]. Le traitement d'oxydation thermique pour améliorer la production de biogaz était évalué par Rivero et al [20] qui avait montré dans leur étude que lorsque les boues recyclées étaient thermo-oxydées avec 2g H_2O_2 / g VSS (volatile suspended solids) et traitées à une température de 90 °C avant d'être rajoutés au réacteur de digestion anaérobie, la production de biogaz avait augmenté à des quantités plus grandes que celles produites par les méthodes thermiques ou oxydatives seules. Un prétraitement des boues activées résiduaires dans des conditions de 60°C, 74,2 mM de H_2O_2 avait augmenté la production de biogaz de 32,8% de plus que l'échantillon non-prétraité [21]. Tout ces résultats montrent bien l'effet positive de l'oxydation par le peroxyde d'hydrogène sur la digestion anaérobie

De plus, le prétraitement par oxydation avait eu un effet positif sur l'amélioration de la composition du biogaz produit. De la figure 6, qui montre les résultats moyens de la composition du biogaz produit trouvés dans cette étude; l'échantillon non prétraité a donné un pourcentage de méthane de 64,06%; tandis que ceux prétraités à 0.5, 1, 2, et 4 g/L de H_2O_2 avaient donné respectivement des pourcentages de méthane de 80.43, 79.36, 76.70 et 74.37%; donc une augmentation jusqu'à 25,55% de la production de méthane.

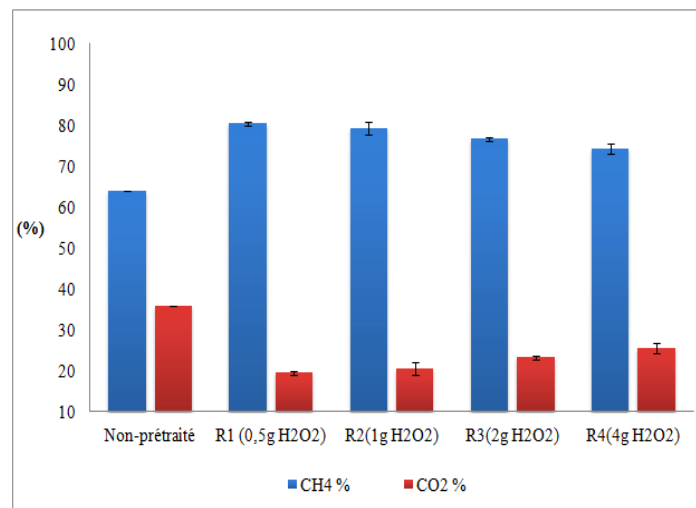


Figure 6. Composition du biogaz

IV.6.3.5 Effet du prétraitement sur l'élimination de la DCO

La figure 7 regroupe les résultats des pourcentages d'élimination de la DCO totale et soluble, pour les échantillons prétraités par oxydation et le non-prétraité.

Chapitre IV Résultats et discussions : Partie expérimentale 6

Au Vu des volumes de biogaz produits par les échantillons, il était évident que les pourcentages d'élimination de la DCO seraient plus élevés pour les échantillons prétraités par H₂O₂. L'élimination totale de la DCO est la somme du pourcentage d'élimination par le traitement par oxydation et par la digestion anaérobie. L'élimination maximale de la DCO totale (DCOt) avait été obtenue dans le test de BMP alimenté avec le substrat prétraité par 0.5 g/L de H₂O₂ (R1). Le rendement d'élimination de la DCOt varie de 56.73% pour les eaux usées de tannerie (EUT) non-prétraité à 73.28 et 71.01% pour le EUT prétraité par 0.5 et 1 g de H₂O₂ respectivement. Tandis que pour R3 et R4 des valeurs moins encourageantes étaient enregistrées 58.64 et 45.97% respectivement. Le prétraitement par oxydation à faible concentration d'oxydant avait donc augmenté le rendement d'élimination de la DCO totale d'environ 30%. L'oxydation par le peroxyde d'hydrogène comme prétraitement avant la digestion anaérobie est par conséquent viable et plusieurs chercheurs s'y étaient intéressés. Siddique et al [17] étudiaient l'effet du H₂O₂ sur la Co-digestion anaérobie des eaux usées pétrochimiques dans un réacteur agité en continue. Les résultats avaient montré qu'aux temps de rétention hydraulique de 9 et 6 jours, les rendements des réductions de la DCO totales étaient de $98 \pm 0,05\%$ et de $95 \pm 0,05\%$ pour un substrat prétraité par une concentration de 1% de H₂O₂, contre seulement $30 \pm 2,5\%$ et $33 \pm 2,2\%$ dans le cas des eaux usées pétrochimiques non-prétraités.

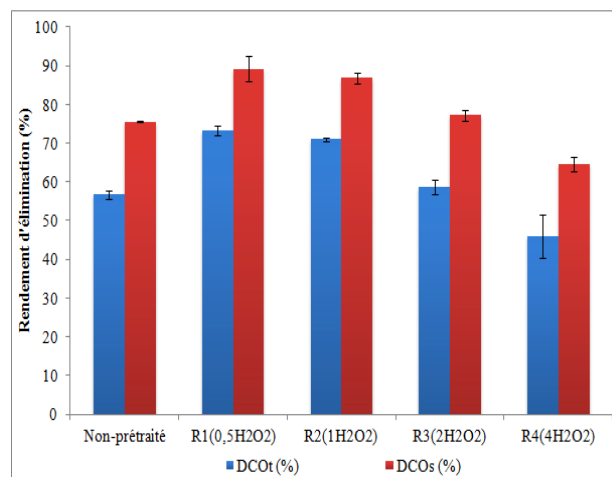


Figure7. Efficacité d'élimination de la DCO totale et soluble

Les prétraitements comme mentionnés auparavant conduisent à la solubilisation de la DCO totale en DCO soluble, qui est plus rapide à dégrader par les microorganismes, ce qui donne des pourcentages élevés de réduction de la DCO soluble en comparant à la DCO totale.

L'efficacité d'élimination de la DCO soluble était considérablement plus élevée pour les échantillons prétraités variant entre 89,14% et 77.2%, alors que dans l'échantillon non-prétraité le rendement était égal à 75.54%, inférieur de 13.60% par rapport au maximum obtenu des échantillons prétraités.

IV.6.3.6 L'élimination des TS et TVS après le traitement par oxydation et la digestion anaérobie

D'après les figures 7, l'effet du prétraitement par oxydation n'avait pas seulement affecté l'élimination de la DCO mais également l'élimination des solides totaux et les solides volatiles.

Chapitre IV Résultats et discussions : Partie expérimentale 6

Après 43 jours d'incubation, l'élimination des TS pour les eaux usées de tannerie non-prétraitées était de 24.18%, alors que le prétraitement par H_2O_2 avait augmenté cette valeur à 43.01, 35.67, 27.62 et 30.77% pour R1 (0.5g H_2O_2/L), R2 (1 g H_2O_2/L), R3 (2 g H_2O_2/L), et R4 (4 g H_2O_2/L) respectivement. Des résultats similaires rapportés par Rivero [22] avaient montré une amélioration de 15,20% dans la réduction des solides par la DA des boues municipales, en utilisant une concentration de 2 g H_2O_2 / g VSS, en comparaison avec le cas sans prétraitement.

Ces résultats montrent bien l'impact du traitement par oxydation sur la DA pour la désintégration des solides totaux dans les eaux usées de tannerie.

L'un des paramètres les plus utiles pour évaluer l'efficacité de la digestion anaérobie est la réduction des matières solides volatiles[23]. L'amélioration de l'élimination des TVS était presque due aux effets du prétraitement, qui aident à décomposer les matières solides pour une dégradation ultérieure plus rapide. Il facilite finalement la réaction de décomposition qui conduit à biodégrader davantage de composés au cours de la digestion anaérobie [6].

Le rendement d'élimination des TVS variait de 45.23 à 87.30% avec le maximum obtenu pour l'échantillon R1 prétraité avec (0.5g H_2O_2), ce qui est corroboré par le volume de biogaz produit par ce substrat. En comparant les résultats obtenus avec ceux de l'échantillon non-prétraité où l'élimination était de 48.57% soit une augmentation de l'efficacité de la digestion anaérobie pour l'élimination de la matière volatile de presque 38.73% de réduction de plus que le substrat traité par voie anaérobie seul.

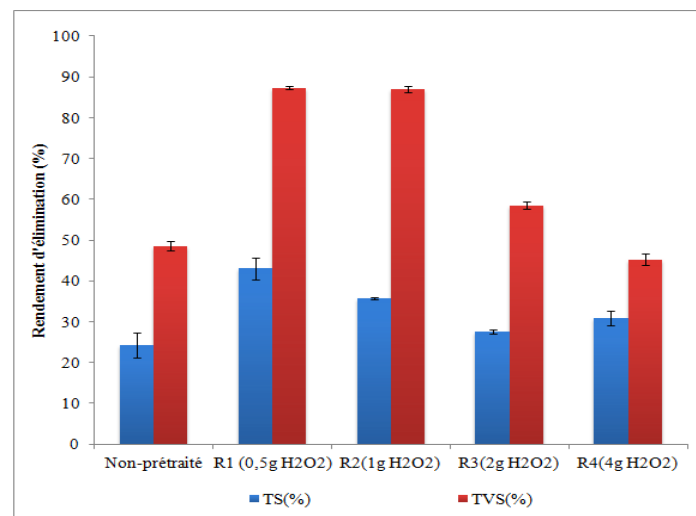


Figure 8. Efficacité de l'élimination des TS et TVS

IV.6.3.7 L'effet du traitement par oxydation sur la cinétique de production du méthane

L'étude cinétique était réalisée en ajustant les données expérimentales de la production de méthane obtenues à partir des tests BMP avec les trois modèles mentionnés précédemment: le modèle de Gompertz modifié (MG), la fonction Logistique (FL) et le modèle de Richards (MR). Ils étaient appliqués pour déterminer les paramètres suivants : le potentiel de production de méthane (A), le taux maximum de production de méthane (μ_m) et la durée de la phase de latence (λ). La figure 10 et le tableau 3 montrent un accord global entre les résultats simulés et

Chapitre IV Résultats et discussions : Partie expérimentale 6

expérimentaux pour les trois modèles. De plus, le meilleur ajustement était obtenu en utilisant le modèle de courbe de Richards avec le coefficient de corrélation le plus élevé ($R^2 > 0,991$). Les résultats du coefficient de corrélation (R^2) utilisant le modèle de Gompertz modifié a donné des valeurs allant de 0,966 à 0,986, alors que la fonction Logistique a donné un R^2 compris entre 0,981 et 0,995 et finalement, R^2 pour le modèle de Richards de 0,991 à 0,997 comme le montre le tableau 3.

Le coefficient de corrélation donne un avis préliminaire sur le modèle qui décrit le mieux les résultats expérimentaux obtenus. Dans ce sens, le modèle de Gompertz modifié avait des valeurs de R^2 les plus faibles signifiant qu'il ne décrit relativement pas bien les résultats expérimentaux de la DA. De plus, la figure 9 montre que les modèles de Gompertz et la fonction Logistique ne simulent pas bien les résultats expérimentaux au début des expériences, pour les 10 premiers jours, en sous-estimant la production de méthane et en surestimant la durée de la phase de latence. Des observations similaires étaient rapportées par Ware et al [24] sur la digestion anaérobie des déchets complexes d'abattoirs de volailles. Pour l'échantillon non-prétraité, comme il peut être constaté dans la figure 9, le modèle de Gompertz modifié sous-estimait légèrement la production dans les premiers jours, vu que la courbe associée à ce modèle est de forme S étendu, tandis que pour les deux autres modèles la forme de la courbe est plutôt courbe étagée.

De plus, au fur et à mesure que la concentration du peroxyde d'hydrogène augmentait, les phases d'accélération apparaissaient plus rapidement tandis que les phases de latence s'étaient réduites. Ceci illustre bien l'effet de la solubilisation de la matière organique et l'élimination du chrome (l'inhibition) comme il peut être constaté sur les courbes de production du méthane dans la figure 9.

D'après les résultats présentés au tableau 3 (a), le volume ultime en méthane du modèle de Gompertz (MG) est toujours supérieur aux valeurs expérimentales obtenues. En fait, le modèle de Gompertz a surestimé la valeur de "A" de 25, 77% pour l'échantillon non-prétraité. Cependant, pour les échantillons prétraités, la surestimation aurait diminuée jusqu'à 11.38 et 9.11% pour ceux ayant eu 0.5 et 1 g de H_2O_2 respectivement.

Pour la simulation utilisant le modèle logistique, les remarques sont presque les mêmes que celles avancées pour le modèle de Gompertz. La sous-estimation de la production de méthane a été enregistrée pendant la phase de latence et au point d'accélération, mais ce qui est remarquable pour les deux concentrations optimales dans le prétraitement par le peroxyde d'hydrogène (0.5 et 1 g de H_2O_2), la fonction logistique simule bien la phase exponentielle de ces deux courbes, surtout pour les faibles doses de H_2O_2 , il peut être souligné la différence entre les résultats expérimentaux et simulés diminue avec la diminution de la concentration de H_2O_2 pour la phase exponentielle. Cependant, la surestimation entre le volume maximal expérimental et la valeur de A est inférieure à celle trouvée pour le MG, elle varie de 9.50 pour le substrat non-prétraité jusqu'à 3.30 et 2.85 pour les échantillons optimaux R1 et R2 respectivement.

Le modèle de Richards a mieux simulé les données expérimentales que le MG et la FL. Le MR a fourni un ajustement visuel adéquat ainsi qu'un R^2 élevé (0,997), la surestimation des volumes ultimes en méthane calculés à partir des données expérimentales était de 0.04% pour l'échantillon non-prétraité, et de 0.0095 et 0.12 % pour R1 (0.5 g H_2O_2) et R2 (1g H_2O_2) respectivement.

Chapitre IV Résultats et discussions : Partie expérimentale 6

La supériorité du MR est qu'il a un paramètre "r" supplémentaire dans sa formulation, ceci lui confère une capacité à adapter la forme de la fonction sigmoïde pour inclure la consommation de substrat pour la maintenance comme mentionné dans [24]. Par conséquent, le modèle de Richard a mieux fonctionné et peut être considéré plus précis que le modèle de Gompertz modifié et la fonction logistique pour décrire la production de méthane à partir des eaux usées de tannerie.

Cela signifie que les valeurs de μ_m et de λ déterminées à partir du modèle de Richards, peuvent être considérées comme des représentations précises de la cinétique de biodégradation des eaux usées de tannerie prétraités par oxydation au H_2O_2 .

Les résultats de la cinétique obtenus montrent que la durée de la phase de latence (λ) augmentait au fur et à mesure que la concentration de H_2O_2 , dans le prétraitement, diminuait ; Ce qui est équivalent à une diminution du pourcentage de la solubilisation. De même, l'effet du prétraitement par oxydation est reflété sur le taux maximal de production spécifique de méthane (μ_m), qui a augmenté de façon impressionnante, après le prétraitement dans les trois modèles. Les valeurs de μ_m simulées pour les trois modèles sont très proches les unes des autres; en fait, ils vont de 17.84 à 52.50 [mL / (gTVS * jours)] pour MG, de 18.88 à 53.52 [mL / (gTVS * jours)] pour FL et de 21.01 à 59.65 [mL / (gTVS * jours)] pour MR. De plus, μ_m a été calculée directement comme étant la pente de la phase exponentielle des courbes expérimentales de production de méthane et les résultats sont les suivants: 29.57 mL / (gTVS / jour), pour l'échantillon non prétraité, et 62.42, 57.85, 40.25 et 27.21 mL / (gTVS / jour) pour ceux prétraités par 0.5, 1, 2, et 4 g H_2O_2 /L respectivement. Ces résultats sont proches de ceux simulés par le modèle de Richards, qui confirment à nouveau que le modèle de Richards représentait bien la production de méthane, des eaux usées de tannerie prétraitées par le peroxyde d'hydrogène. De plus, l'augmentation de μ_m des échantillons de prétraitement par oxydation a démontré l'adéquation d'un tel prétraitement.

Chapitre IV Résultats et discussions : Partie expérimentale 6

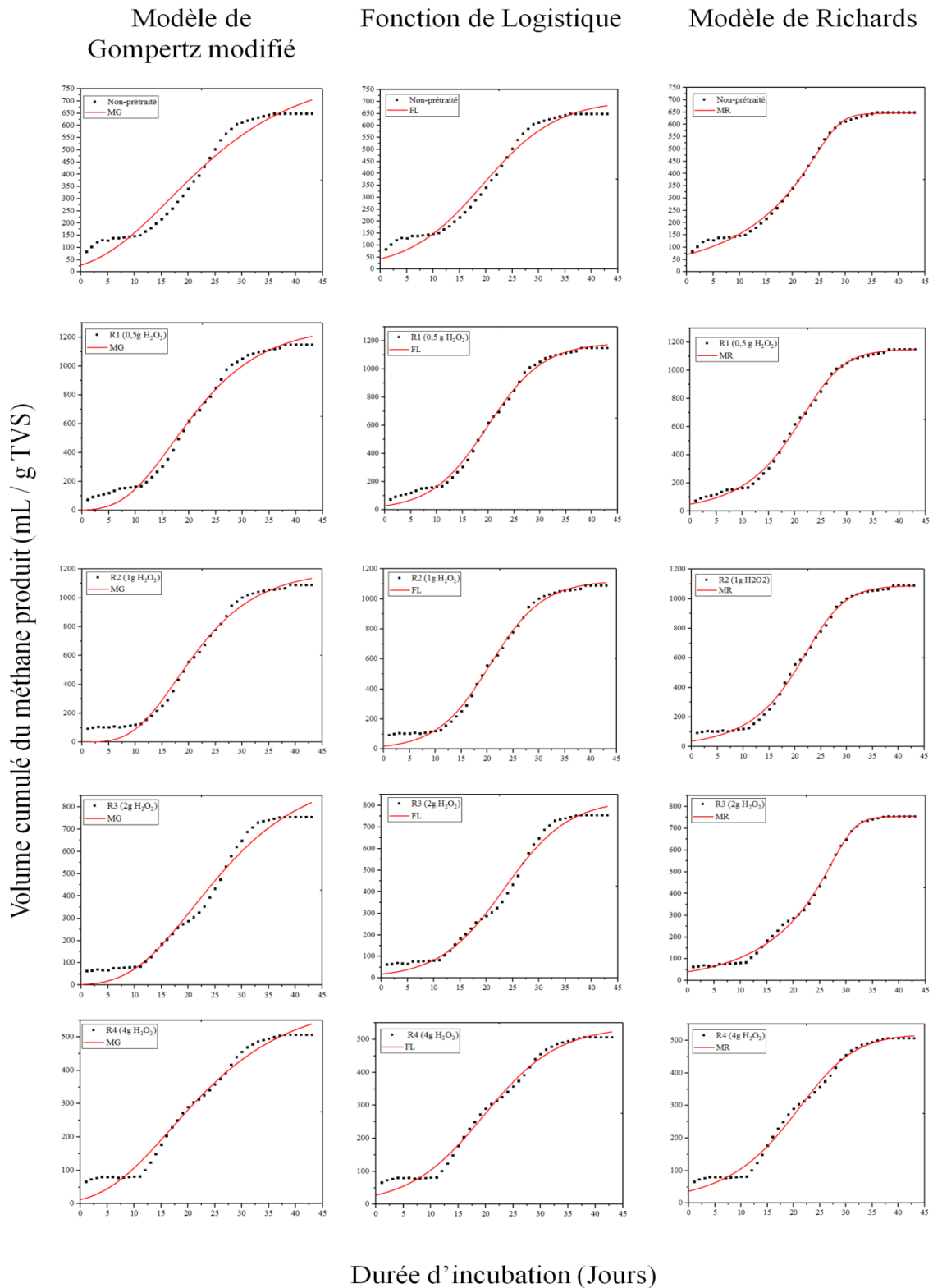


Figure 9. Simulation des modèles avec la production de méthane avec et sans prétraitement par H_2O_2 (modèle Gompertz = MG; fonction Logistique= FL; modèle Richard= MR).

Chapitre IV Résultats et discussions : Partie expérimentale 6

Tableau3 : Paramètres cinétiques estimés avec le modèle de Gompertz modifié (a), la fonction logistique (b) et le modèle de Richards (c)

BMP test	Y (mL/gTVS)	A (mL/gTVS)	μ m [mL/(gTVS*jour)]	λ (Jour)	R ²	r
(a) Modèle de Gompertz Modifié						
Non-prétraité	646.38±12.20	813.01±47.33	20.92±0.12	2.26±0.007	0.966	-
R1 (0.5g H ₂ O ₂)	1151.36±11.51	1282.40 ±34.66	50.91±0.89	7.75±0.0002	0.986	-
R2 (1g H ₂ O ₂)	1090.57±6.12	1190.02±30.56	52.50±0.89	9.45±0.002	0.986	-
R3 (2g H ₂ O ₂)	755.04±11.40	952.68±51.53	28.02±0.15	8.46±0.0006	0.980	-
R4 (4 g H ₂ O ₂)	507.33±4.28	606.88±24.02	17.84±0.05	4.23±0.05	0.982	-
(b) La fonction logistique						
Non-prétraité	646.38±12.20	707.79±117.07	24.77±0.002	5.12±0.0.008	0.981	-
R1 (0.5g H ₂ O ₂)	1151.36±11.51	1189.44±12.18	53.52±0.015	8.72±0.005	0.995	-
R2 (1g H ₂ O ₂)	1090.57±6.12	1121.70±12.71	53.28±0.0.19	10.00±0.006	0.994	-
R3 (2g H ₂ O ₂)	755.04±11.40	827.40±17.34	33.09±0.031	10.86±0.007	0.990	-
R4 (4 g H ₂ O ₂)	507.33±4.28	539.57±9.42	18.88±0.014	5.37±0.006	0.990	-
(c) Modèle de Richard						
Non-prétraité	646.38±12.20	646.11±5.47	33.03±0.17	7.95±0.66	0.994	8.09±1.78
R1 (0.5g H ₂ O ₂)	1151.36±11.51	1151.25±9.06	59.65±0.18	10.49±0.42	0.996	3.15±0.34
R2 (1g H ₂ O ₂)	1090.57±6.12	1089.26±10.59	58.80±0.11	10.30±0.36	0.997	3.28±0.29
R3 (2g H ₂ O ₂)	755.04±11.40	755.20±5.50	44.09±0.17	9.22±0.40	0.997	6.76±0.97
R4 (4 g H ₂ O ₂)	507.33±4.28	520.07±10.05	21.00±0.15	7.50±0.73	0.991	2.91±0.49

IV.6.4 Conclusion

Le présent travail a évalué en premier lieu, les effets du prétraitement par H_2O_2 sur la caractérisation des eaux usées de tannerie, en termes de solubilisation de la DCO totale en DCO soluble, de réduction de la DCO totale, TS, TVS, et du chrome total ainsi que son effet sur la digestion anaérobie des EUT.

Les résultats ont confirmé qu'il y a une amélioration du taux de solubilisation avec l'augmentation de la concentration de H_2O_2 , arrivant à 186% avec une concentration de 4g de H_2O_2 /L après 60 minutes d'agitation, et une élimination du chrome totale jusqu'à 40% dans les mêmes conditions.

Il est important de rappeler que les concentrations élevées de H_2O_2 utilisées dans le prétraitement résultaient en de forts taux de solubilisation en comparaison avec les faibles concentrations, comme il était prévu. Cependant les échantillons d'EUT prétraités avec de fortes concentrations de H_2O_2 ont générés une production de biogaz plus faible, contrairement à ce qui était attendu. Ceci peut être attribué à l'inhibition de la flore bactérienne de la DA par le H_2O_2 résiduaire qui n'avait pas réagi avec la matière organique lors du prétraitement.

De même, La production spécifique de biogaz enregistrée après 43 jours pour les échantillons prétraités R1 (0.5 H_2O_2 /L), et R2 (1 H_2O_2 /L), montrait également cet effet inhibiteur du H_2O_2 mais d'une manière peu prononcée vu que les productions sont relativement proches. En effet, ils avaient produit respectivement 1416.94 et 1358.68 mL/g TVS. Malgré l'inhibition subie par les deux échantillons leur production respective était supérieures de 58.77 % et 52.24%, de l'échantillon non prétraité, avec des pourcentages en méthane de 80.43 et 79.36% respectivement. Malgré cette inhibition le pourcentage en méthane est tout de même supérieur à celui de l'échantillon non prétraité qui était de 892.45 mL/g TVS.

En outre, ce travail a confirmé l'utilité des modèles cinétiques pour estimer et comparer les paramètres bio-cinétiques du processus de digestion anaérobie. Le modèle de Richards représentait mieux les données expérimentales de la production de méthane en comparaison avec les modèles de Gompertz modifié ainsi que la fonction logistique dans le cas des EUT.

Il était constaté que le taux spécifique maximum de production de biogaz (μ_m) dans les échantillons prétraités était plus élevé que pour l'échantillon non prétraité, qui étaient respectivement de 59.65 [mL / (gTVS / jour)] et 33.30 [mL / (g TVS / jour)]. En effet, le prétraitement a presque doublé ce taux.

Enfin, les résultats obtenus de cette étude confirment que le prétraitement par H_2O_2 des eaux usées de tannerie avait un effet positif sur la production en biogaz et sur le pourcentage en méthane. D'autres études doivent être considérées pour comprendre et éventuellement atténuer l'effet inhibiteur de H_2O_2 résiduel en vue d'améliorer le rendement du procédé de DA.

Références

- [1] Kim TH, Lee SR, Nam YK, et al. Disintegration of excess activated sludge by hydrogen peroxide oxidation. *Desalination*. 2009;246:275–284.
- [2] Stasinakis S. Use of selected advanced oxidation processes (AOPs) for wastewater treatment--A mini review. *Glob. Nest J*. 2008;10:376–385.
- [3] Kameswari KSB, Kalyanaraman C, Thanasekaran K. Evaluation of various pre-treatment processes on tannery sludge for enhancement of soluble chemical oxygen demand. *Clean Technol. Environ. Policy*. 2014;16:369–376.
- [4] Siciliano A, Stillitano M, Limonti C. Energetic Valorization of Wet Olive Mill Wastes through a Suitable Integrated Treatment: H₂O₂ with Lime and Anaerobic Digestion. *Sustainability*. 2016;8:1150.
- [5] Liu J, Jia R, Wang Y, et al. Does residual H₂O₂ result in inhibitory effect on enhanced anaerobic digestion of sludge pretreated by microwave-H₂O₂ pretreatment process. *Environ. Sci. Pollut. Res*. 2015;
- [6] Feki E, Khoufi S, Loukil S, et al. Improvement of anaerobic digestion of waste-activated sludge by using H₂O₂ oxidation, electrolysis, electro-oxidation and thermo-alkaline pretreatments. *Environ. Sci. Pollut. Res*. 2015;22:14717–14726.
- [7] Prakash N, Latha S, Sudha PN, et al. Kinetics of Removal of Chromium From Wastewater Using Chitosan-Based Binary Polymer Blends. *Synth. React. Inorganic, Met. Nano-Metal Chem*. 2016;46:1310–1317.
- [8] Siraj S, Das PC, Jahan IARA. removal of chromium from Tannery effluent using chitosan-charcoal composite. *J. Bangladesh Chem. Soc*. 2012;25:53–61.
- [9] Modhave SS, Shinde DR. Hydrogen Peroxide and Activated Charcoal Mediated Removal of Chromium from Chrome Electroplating Effluent. *Int. J. Sci. Eng. Res*. 2013;4:1091–1095.
- [10] Rameshraj D, Suresh S. Treatment of tannery wastewater by various oxidation and combined processes. *Int. J. Environ. Res*. 2011;5:349–360.
- [11] Rivero JAC, Madhavan N, Suidan MT, et al. Oxidative Co-Treatment Using Hydrogen Peroxide with Anaerobic Digestion of Excess Municipal Sludge. *Water Environ. Res*. 2006;78:691–700.
- [12] Xiao Q, Yan H, Wei Y, et al. Optimization of H₂O₂ dosage in microwave-H₂O₂ process for sludge pretreatment with uniform design method. *J. Environ. Sci*. 2012;24:2060–2067.
- [13] Cao W, Sun C, Li X, et al. Methane production enhancement from products of alkaline hydrogen peroxide pretreated sweet sorghum bagasse. *RSC Adv*. 2017;7:5701–5707.
- [14] Cirne DG, Paloumet X, Björnsson L, et al. Anaerobic digestion of lipid-rich waste-Effects of lipid concentration. *Renew. Energy*. 2007;32:965–975.
- [15] Eskicioglu C, Prorot A, Marin J, et al. Synergetic pretreatment of sewage sludge by microwave irradiation in presence of H₂O₂ for enhanced anaerobic digestion. *Water Res*. 2008;42:4674–4682.
- [16] Song Z, Yang G, Guo Y, et al. Comparison of two chemical pretreatments of rice straw for biogas production by anaerobic digestion. *BioResources*. 2012;7:3223–3236.
- [17] Siddique NI, Sakinah M, Munaim A, et al. Role of hydrogen peroxide (H₂O₂) enhanced anaerobic co-digestion of petrochemical wastewater on cycle time

Chapitre IV Résultats et discussions : Partie expérimentale 6

- minimization during biomethanation. *Asian J. Chem.* 2013;8:996–1009.
- [18] Siddique NI, Sakinah M, Munaim A, et al. Role of hydrogen peroxide (H_2O_2) enhanced anaerobic co-digestion of petrochemical wastewater on cycle time minimization during biomethanation. *Acad. journals.* 2013;8:996–1009.
- [19] Zhang T, Wang Q, Ye L, et al. Combined free nitrous acid and hydrogen peroxide pre-treatment of waste activated sludge enhances methane production via organic molecule breakdown. *Sci. Rep.* 2015;5:1–9.
- [20] Cacho Rivero J a., Madhavan N, Suidan MT, et al. Enhancement of Anaerobic Digestion of Excess Municipal Sludge with Thermal and/or Oxidative Treatment. *J. Environ. Eng.* 2006;132:638–644.
- [21] Jung H, Kim J, Lee S, et al. Effect of mild-temperature H_2O_2 oxidation on solubilization and anaerobic digestion of waste activated sludge. *Environ. Technol.* 2014;35:1702–1709.
- [22] Rivero JAC, B.S. Anaerobic Digestion of Excess Municipal Sludge. Optimization for Increased Solid Destruction. University of Valladolid, Suidan; 2008.
- [23] Abudi ZN, Hu Z, Xiao B, et al. Effects of pretreatments on thickened waste activated sludge and rice straw co-digestion: Experimental and modeling study. *J. Environ. Manage.* 2016;177:213–222.
- [24] Ware A, Power N. Modelling methane production kinetics of complex poultry slaughterhouse wastes using sigmoidal growth functions. *Renew. Energy* 2017;104:50–59.

Comparaison des prétraitements

IV.7 Introduction

Le but général de l'application des prétraitements est d'augmenter la biodégradabilité de la matière organique et de réduire les concentrations des inhibiteurs ; améliorant ainsi le traitement anaérobie des déchets, en termes de production de biogaz, composition en méthane, et réduction de la pollution.

Cette partie récapitule les résultats des divers prétraitements utilisés dans cette étude afin d'améliorer la digestion anaérobie des eaux usées de tannerie.

Tableau1 : tableau récapitulatif des améliorations obtenus par les différents prétraitements appliqués à la DA dans la condition mésophile

Prétraitement	Coagulation	Thermique	Alcalin	Oxydation
Condition optimale	pH 7.5 800 mg/L de FeCl ₃	80°C pendant 30 minutes	pH11 (solution NaOH 2N) 15 minutes d'agitation	0.5 g/L de H ₂ O ₂ 60 minutes d'agitation
Solubilisation (%)	-	<u>55.02</u>	17.07	28.77
Élimination du Chrome (%)	12.03	-	<u>95.70</u>	10.84
Augmentation de la Production en biogaz (%)	10.01	52.52	35.40	<u>58.77</u>
CH ₄ (%)	84.01	<u>84.04</u>	75.99	80.43
Élimination de la DCO totale (%)	<u>88.01</u>	74.01	59.51	73.28
Élimination de la DCO soluble (%)	-	<u>99.50</u>	93.01	89.14
Réduction des TS (%)	<u>63.78</u>	29.80	55.69	43.01
Réduction des TVS (%)	84.01	70.76	<u>94.68</u>	87.30
Paramètres cinétiques				
A (mL/g TVS)	645.32	1068.55	556.26	<u>1151.25</u>
μm (mL/gTVS/Jour)	43.70	46.88	51.57	<u>59.65</u>
λ (jours ⁻¹)	<u>8.57</u>	10.43	14.75	10.49
R ²	0.991	0.091	0.999	0.996

Chapitre IV Résultats et discussions : Comparaison des prétraitements

Le tableau 1 regroupe les résultats obtenus en utilisant les conditions optimales dans les différents prétraitements considérés (coagulation, thermique, alcalin, et oxydation par H₂O₂). La comparaison entre ces prétraitements se base sur différents paramètres étudiés, comme la solubilisation, l'élimination du chrome, la réduction de la DCO, la production en biogaz, et les paramètres cinétiques du modèle de Richards qui a mieux décrit les résultats expérimentaux de la production en méthane.

En termes de solubilisation de la matière organique exprimée sous forme de DCO, le traitement thermique avait donné le meilleur taux d'augmentation de la solubilisation (55.02 %) qui est corrélée avec l'amélioration de la production de biogaz (52.52 %) pour ce même traitement. Ce dernier avait un même niveau d'amélioration que pour le prétraitement par oxydation. Malgré que l'amélioration de la solubilisation par H₂O₂ était presque de moitié de celle obtenue par le prétraitement thermique. Ceci peut être expliqué par le fait que le prétraitement par oxydation au H₂O₂ avait réduit la concentration en chrome de presque 11% et l'autre prétraitement n'avait eu aucun effet sur l'élimination du chrome.

Le prétraitement alcalin au NaOH a amélioré la solubilisation de seulement 17 % cependant le chrome a presque été éliminé totalement mais l'amélioration de la production en biogaz était restée relativement moyenne, ceci était attribué à la forte présence de Na qui a un effet négatif sur les microorganismes à cause de la pression osmotique.

De par sa nature, la coagulation n'avait aucun effet positif sur la solubilisation et un effet relativement faible sur l'élimination du chrome et l'augmentation de la production de biogaz. En effet l'amélioration toute relative de la production en méthane de 10 % était probablement due à la réduction de l'inhibition au chrome, vu que son élimination s'était relativement améliorée de 12 %. Par ailleurs, la présence de fer en solution a certainement limité l'amélioration de la production en biogaz à cause de son effet inhibiteur.

Le taux de méthane dans le biogaz produit par tous les échantillons prétraités était relativement le même avec toutefois une différence de 8 %. Cependant, si ce taux est comparé avec celui obtenu pour l'échantillon non prétraitée la différence serait d'environ de 30%. Il faut que le meilleur taux fût obtenu pour les échantillons prétraités thermiquement.

L'intérêt de la digestion anaérobie n'était pas seulement la production d'énergie renouvelable (le méthane) mais aussi l'élimination de la pollution. Le couplage de la DA avec les prétraitements a augmenté le rendement de réduction des polluants avec des pourcentages supérieurs à ceux obtenus par la DA seule.

En effet, le taux d'élimination de la DCO soluble était supérieur à celui de l'élimination de la DCO totale. Ceci confirme l'avantage d'envisager des prétraitements pour augmenter la solubilisation en vue d'améliorer la DA. Le prétraitement thermique avait favorisé l'élimination de la presque totalité de la DCO soluble (99.50%). Le prétraitement par NaOH a enregistré le plus faible taux d'élimination de la DCO totale (59,51%) en comparaison avec les autres. Le même constat que celui avancé pour la DCO peut être envisagé pour les TS et

Chapitre IV Résultats et discussions : Comparaison des prétraitements

les TVS. À part peut-être pour le prétraitement thermique où la réduction des TS était modeste. Il est très important de rappeler que l'objectif des prétraitements n'était pas l'élimination de la charge de pollution organique en l'état, comme dans le cas de la coagulation particulièrement et les prétraitements chimiques en général, mais de la rendre facilement biodégradable pour la DA afin d'améliorer la production en méthane.

Il est important de souligner que le prétraitement chimique soit par l'ajout du coagulant à base de fer ou de la soude à base de Na avait généré de l'inhibition au processus de DA par contre l'utilisation de la chaleur ou de l'oxydation par H_2O_2 à de faibles concentrations avait générée peu ou pas du tout, le H_2O_2 se décompose en eau et en oxygène en termes de sous-produits.

La figure 1 récapitule les effets des différents prétraitements sur la production spécifique de biogaz. Il peut être constaté, en effet, que les prétraitements thermiques et par oxydation au H_2O_2 avaient amélioré la production de biogaz en comparaison avec les deux autres. De même le pourcentage de méthane présent dans le biogaz avait augmenté suite aux différents prétraitements comme montré dans le tableau 1.

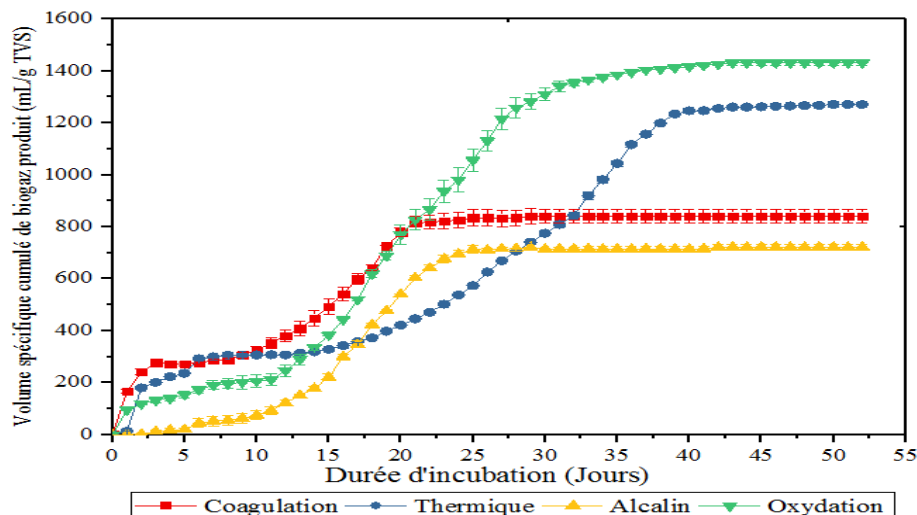


Figure 1. L'effet des prétraitements sur la production de biogaz spécifique cumulée (mL biogaz / g TVS)

Les résultats expérimentaux de la variation de la production de méthane en fonction du temps étaient utilisés pour déterminer le modèle cinétique. Parmi les modèles testés, le modèle de Richard s'était avéré le plus approprié pour décrire les résultats expérimentaux avec le meilleur coefficient de corrélation R^2 ($R^2 > 0,991$) et qui avait permis la détermination des paramètres cinétiques suivants : le potentiel de production de méthane (A) qui n'est autre que la production spécifique cumulée en méthane, le taux maximum de production de méthane (μ_m) qui peut être déterminée par le calcul de la pente de la courbe de production de méthane en phase exponentielle et la durée de la phase de latence (λ) et déterminée à partir de la même courbe en prolongeant la partie de la phase exponentielle sur l'axe des abscisses.

Chapitre IV Résultats et discussions : Comparaison des prétraitements

Les valeurs du potentiel de production maximal « A » calculées et prédites sont très proches avec une différence de 1%. Pour la valeur de la phase de latence, le modèle de Richards la sous-estime relativement, en effet la comparaison entre les deux types de valeurs donne une différence de 20 %. Par rapport au taux maximum de production de méthane les deux types d'estimations se rapprochent avec toutefois une différence de 6.7%. À partir de cette comparaison il peut être avancé qu'effectivement le modèle de Richards représenterait bien la production de méthane. Il peut également être utilisé pour déterminer les paramètres cinétiques et prédire la production de méthane. En effet, le modèle de Richards prédit les valeurs du taux max de production de méthane (μm) et le potentiel de production maximal « A » avec une bonne précision.

L'effet des différents prétraitements peut également être apprécié par rapport à l'amélioration des paramètres cinétiques. Il peut être constaté que la réduction du niveau de chrome dans le rejet a amélioré le taux max de production de méthane. En effet, les prétraitements alcalin et par oxydation au H_2O_2 ont donné respectivement 51.57 et 59.65 mL/ g TVS/ jour représentant une augmentation de 53.25 à 80.59 % par rapport au non prétraité. Pour le cas de la coagulation, la rétention de la DCO au niveau du prétraitement combinée à l'inhibition au fer a certainement causé la diminution du taux de production comme expliqué dans le chapitre IV Résultats et discussions partie expérimentale 3, section IV.3.2.

Cette comparaison donne des perspectives sur l'application des prétraitements sur la digestion anaérobie des eaux usées de tannerie. D'après les résultats trouvaient un prétraitement physique donne plus de solubilisation de la DCO et un traitement chimique assure une élimination de l'inhibition, le couplage de ces deux prétraitements avant la digestion anaérobie pourrait augmenter le rendement de la production en biogaz, le taux de production et encore l'élimination de la pollution.

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans le contexte actuel du traitement des eaux usées industrielles, le choix de la digestion anaérobie répond à l'objectif premier de l'élimination de la pollution en vue de la protection de l'environnement en plus de la production et de la valorisation du biogaz et du digestat ainsi produit. En effet, elle apparaît comme une solution d'avenir pour le traitement des effluents dans un esprit de développement durable.

Dans cette recherche, l'intérêt était porté à l'application de la DA au traitement des eaux usées de tannerie. Cependant les rejets de tanneries en plus de la charge de pollution organique particulaire contiennent divers produits chimiques et plus particulièrement le chrome et le sulfure à des concentrations souvent élevées. La présence de ces deux éléments inhibe le métabolisme et constitue alors une entrave à l'expression de toute l'envergure de la DA. Par conséquent l'objectif de cette thèse était d'étudier l'application et les effets de divers prétraitements sur les eaux usées de tanneries et sur l'amélioration de la digestion anaérobie de ces eaux usées prétraitées.

Les prétraitements considérés étaient donc :

- Prétraitement thermique ;
- Prétraitement de coagulation au chlorure ferrique (FeCl_3)
- Prétraitement alcalin par l'ajout de la soude en solution (NaOH)
- Prétraitement par ionisation au H_2O_2 ;

Les résultats les plus importants sont repris ci-dessous :

Avant de considérer l'étude des effets des différents prétraitements sur la DA des EUT. Il était nécessaire de considérer les phases mésophile (37°C) et thermophile (55°C) respectivement. Les résultats avaient montré que la phase mésophile était plus efficace, par conséquent tout le programme expérimental était réalisé en phase mésophile.

Le rapport I/S joue un rôle très important dans le métabolisme bactérien par conséquent une étude était entreprise dans ce sens pour déterminer le rapport I/S optimal par rapport à la production de biogaz. En effet, la valeur optimale du rapport I/S trouvée était de 1.5 avec de fortes variations dans la production de biogaz quand la valeur d'I/S s'éloignait de la valeur de 1.5.

La combinaison de la coagulation au FeCl_3 et la DA pour le traitement des EUT a entraîné une augmentation toute relative de la production en biogaz de plus que 10 % et une élimination totale de la DCO d'environ 88 % avec toutefois 29 % au niveau de la coagulation.

Conclusion générale

La concentration optimale de FeCl_3 était comprise dans l'intervalle de 600-800 mg/L. Cet intervalle de concentration avait réduit suffisamment le chrome et le sulfure pour ne pas affecter négativement le processus biologique cependant la présence du fer avait certainement amoindri la production de biogaz.

L'effet du prétraitement alcalin sur la digestion anaérobie des EUT à différents pH utilisant du NaOH était remarquable, en termes d'augmentation de la concentration en DCO soluble allant jusqu'à 29.02 % accompagnée d'une élimination du chrome jusqu'à 95.70 % par rapport aux EU de tanneries non prétraitées. Il en résulte une amélioration de la production de biogaz, toute relative de 35.5 % causée par la présence de Na, dont 77 % de méthane, teneur remarquable.

Bien que la meilleure production en méthane fût obtenue à un pH de prétraitement de 11, il convient toutefois de souligner qu'il n'y avait pas de différences significatives dans la production en méthane entre les échantillons prétraités à pH de 10 et 12. Par conséquent, afin de réduire l'utilisation de produits chimiques, un prétraitement alcalin à pH 10 était utilisé.

Le traitement thermique à 80°C avait influencé significativement la digestion anaérobie, en termes de solubilisation de la DCO atteignant 55.02 % résultant en une augmentation de la production de biogaz de 52.52 %, avec une amélioration de la teneur en méthane qui avait passé de 60 à 84.08 %.

La production en biogaz par les eaux usées de tannerie prétraitées avec de faibles concentrations de H_2O_2 ont donné les volumes les plus élevés en comparaison avec ceux qui ont enregistré des solubilisations plus importantes.

L'amélioration de la production spécifique de biogaz enregistrée pour le prétraitement au H_2O_2 après 43 jours d'incubation en comparaison avec celle du substrat non-prétraité était de 58.77 et 52.24 %, pour les concentrations de 0.5 g H_2O_2 /L, et 1 g H_2O_2 /L respectivement. Avec un taux en méthane de 80.43 et 79.36 % (le substrat non-prétraité avait une teneur en méthane de 64,06 %). Sois une amélioration de 16.37 et 15.30 %.

Différents modèles cinétiques, (le modèle de Gompertz modifié, la fonction logistique et le modèle de Richard), étaient testés sur les résultats expérimentaux de la variation de la production spécifique en méthane en fonction du temps afin de déterminer les paramètres cinétiques suivants : le potentiel de production de méthane (A), le taux maximum de production de méthane (μ_m) et la durée de la phase de latence (λ). D'après les résultats obtenus pour les différents prétraitements, le modèle de Richards représentait mieux les résultats expérimentaux de la cinétique dans tous les tests, avec un coefficient de corrélation R^2 ($R^2 > 0,991$) le plus élevé en comparaison à ceux obtenus pour les deux autres modèles.

Les valeurs du potentiel de production maximal « A » et du taux maximum de production de méthane (μ_m) obtenues à partir du modèle et calculées directement à partir des résultats expérimentaux sont très proches avec une différence de moins de 1% pour le premier et de

Conclusion générale

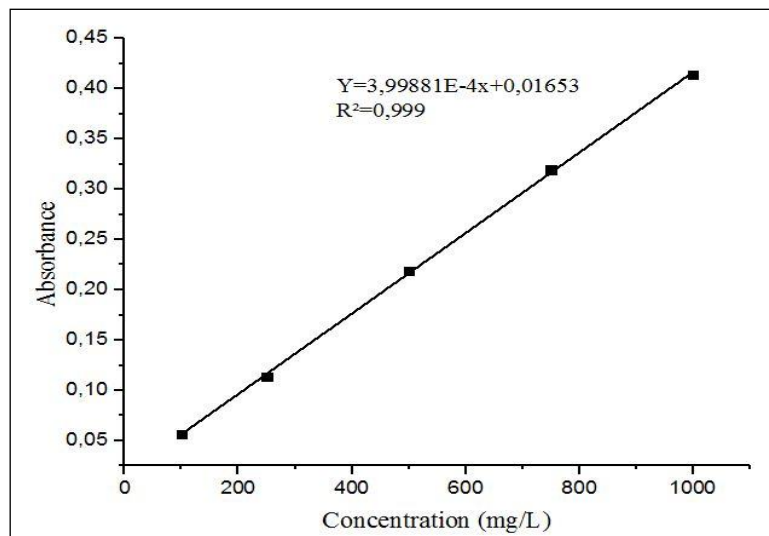
moins de 6 % pour le second. Ceci confirme que le modèle de Richards représentait mieux la production de méthane des eaux usées de tannerie prétraitées par les différents prétraitements considérés.

La comparaison donne des perspectives sur l'application des prétraitements sur la digestion anaérobie des eaux usées de tannerie. D'après les résultats trouvés un prétraitement physique donne plus de solubilisation de la DCO et un traitement chimique assure une élimination de l'inhibition. C'est pourquoi il peut être intéressant d'appliquer plus qu'un prétraitement avant la digestion anaérobie tel que : le prétraitement thermochimique ou chimique-thermal en utilisant le NaOH, thermo-oxydation ou oxydation-thermal ou les deux en même temps, le traitement par NaOH-H₂O₂. De plus, l'application d'autres prétraitements qui ont montré leur efficacité comme l'ultrason, les rayons micro-ondes, l'ozonation, Fenton et l'oxydation par Photo-Fenton. Ces tests vont non seulement étendre les potentialités de la digestion anaérobie, mais améliorer son optimisation et sa robustesse face aux inhibiteurs.

Par conséquent, cette recherche a permis d'apporter des réponses sur l'application du processus de digestion anaérobie pour le traitement des eaux usées de tannerie et l'utilisation des prétraitements pour améliorer les performances du processus. Il a également été prouvé que la combinaison des prétraitements proposés à un bon potentiel pour améliorer le traitement anaérobie. C'est pourquoi le traitement des eaux usées de tannerie par digestion anaérobie aura un bon potentiel de réussite dans le domaine industrielle pour valoriser ces rejets dans le but de récupérer et réutiliser l'eau, produire une énergie renouvelable, et réduire la pollution dans l'environnement.

Annexe I

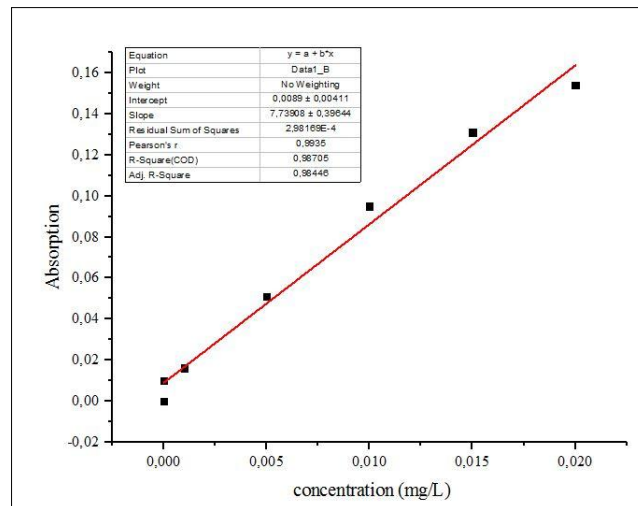
La courbe d'étalonnage pour le calcul des concentrations de la DCO :



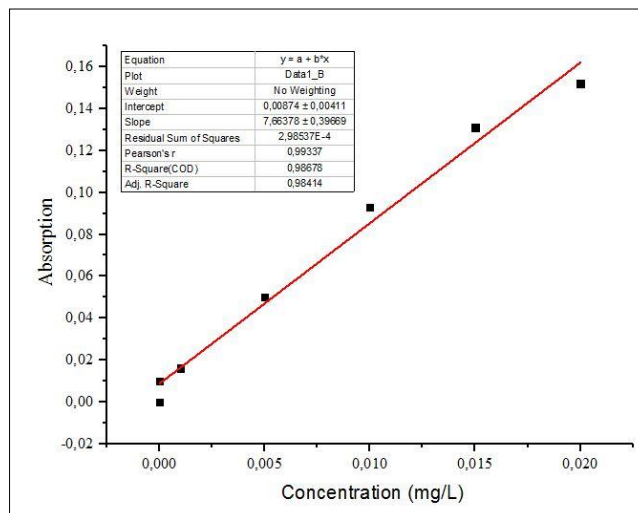
Annexe I. Courbe d'étalonnage de la DCO à une longueur d'onde $\lambda = 600$

Annexe II

La courbe d'étalonnage pour le calcul des concentrations du Phosphore total



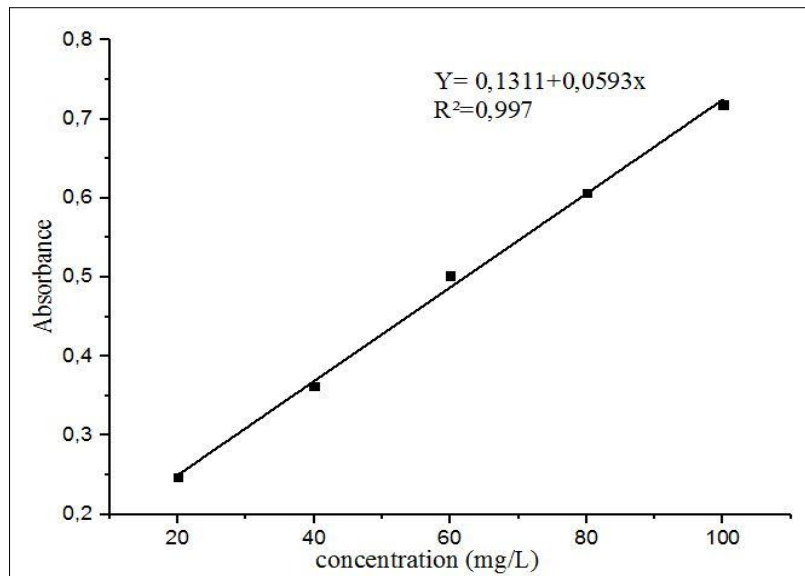
Annexe II. Courbe d'étalonnage du phosphore à une longueur d'onde $\lambda = 700$



Annexe II. Courbe d'étalonnage du phosphore à une longueur d'onde $\lambda = 800$

Annexe III

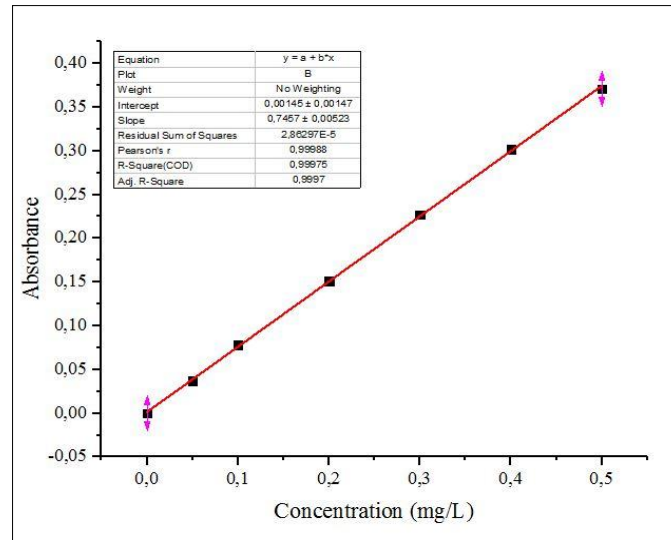
La courbe d'étalonnage pour le calcul de la concentration des protéines :



Annexe III. Courbe d'étalonnage des protéines

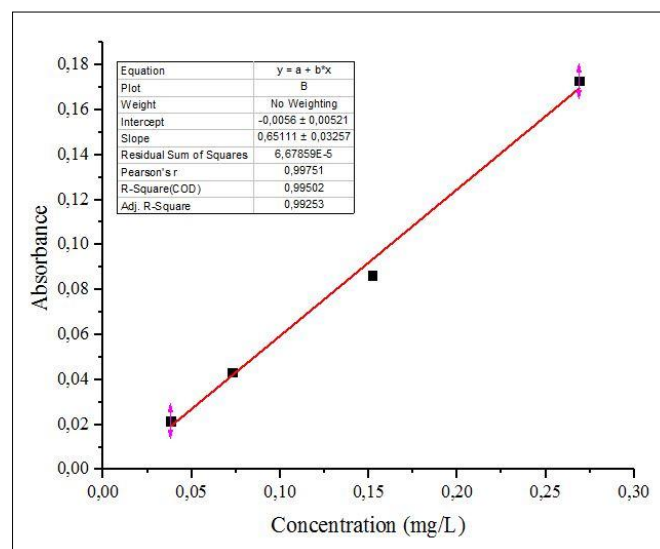
Annexe IV

La courbe d'étalonnage pour la mesure de la concentration du chrome hexavalent :



Annexe IV. Courbe d'étalonnage pour le Cr_6^+ à une longueur d'onde $\lambda = 540$

La courbe d'étalonnage pour la mesure de la concentration du chrome trivalent :



Annexe IV. Courbe d'étalonnage pour le Cr_3^+ à une longueur d'onde $\lambda = 440$

Effect of Chemical Coagulation Pretreatment on Anaerobic Digestion of Tannery Wastewater

O. Achouri¹; A. Panico, Ph.D.²; M. Bencheikh-Lehocine³; K. Derbal, Ph.D.⁴; and F. Pirozzi⁵

Abstract: Tanning factory is globally considered to be one of the most resource consuming and pollutants producing industries because it requires, for processing leather, large amounts of fresh water, chemical reagents, and energy, and in addition produces wastes, liquid as well solid, rich in organic matter and heavy metals (e.g., chromium). Such characteristics of tannery wastes make their biological treatment promising as well as challenging. This study deals with the effect of coagulation process as a pretreatment method on real tannery wastewater prior to anaerobic digestion (AD), with the aim of removing chromium and thus limiting its inhibitory effect on biological process. Different concentrations (100, 200, 400, 600, 800, and 1,000 mg/L) of the coagulant FeCl_3 were tested, at pH 7.5, with an initial total chromium concentration of 150 mg/L. The efficiency of metal removal was in the range of 0.44–29.38%. Simultaneously, the chemical oxygen demand was reduced by 0.86–28.80%, with the detrimental effect of lowering the total biogas production potential from tannery wastewater. Nevertheless, coagulation pretreatment enhanced the AD process of tannery wastewater, resulting in an increase of the cumulative biogas production by 10% and in a reduction of the digestion time by approximately 25%, in comparison with untreated wastewater. After 37 days of incubation, the maximum specific cumulated volume of biogas produced from the wastewater pretreated with 800 mg/L of FeCl_3 was 837 mL/g total volatile solids added with approximately 84% of methane. DOI: 10.1061/(ASCE)EE.1943-7870.0001235. © 2017 American Society of Civil Engineers.

Author keywords: Anaerobic digestion; Pretreatment; Coagulation; Biogas; Tannery wastewater.

Introduction

Tanning factory is responsible for producing high-load waste streams rich in organics and heavy metals. Nearly 70% of the polluting organic loads in terms of chemical oxygen demand (COD) and total dissolved solids are generated from soaking, liming, degreasing, pickling, and tanning processes of raw skin. Furthermore, chemicals such as acids, alkalis, chromium salts, tannins, solvents, sulfides, dyes, auxiliaries, and many other compounds, which are used in the conversion of raw skin into commercial leather, are not completely fixed by the skin and remain in the effluent (Islam et al. 2014). Even a high efficiency in the tanning process and recycling of the chromium cannot completely eliminate chromium from wastewater (El-Sheikh and Rabah 2015).

In the whole leather process, tanning is the step that mostly requires chemical reagents, such as chromium: in this process, about 60–70% of chromium reacts with the skin, whereas the remaining 30–40% is found in the solid and liquid wastes. Wastewater from tanning processes is, therefore, an important source of pollution for the environment.

To remove polluting compounds from tannery wastewaters, biological, physical, and chemical processes, separately or in combination, have been successfully used in the past (Muruganathan et al. 2004; Farabegoli et al. 2004; Esmaeili and Vazirinejad 2005; Santosa et al. 2008; Chowdhury et al. 2013). Among them, coagulation performed with metal salts has shown the most promising results. Coagulation is one of the widely used methods for pretreatment, post-treatment, or main treatment of wastewater (Teh et al. 2016) and raw water (Teh and Wu 2014). The aim of this process is to form particles large enough to be separated and removed by subsequent sedimentation (Imran et al. 2012) and its efficiency depends on the type of coagulant used, its dosage, and time (Shak and Wu 2015; Teh et al. 2014).

Song et al. (2004) studied the treatment of tannery wastewater with an average concentration of chromium around 12 mg/L by chemical coagulation, using $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ and FeCl_3 as coagulants. The aim of the work was to optimize both pH and dosage of coagulants in removing suspended solids, organic matters, and chromium. Such substances were successfully removed, with removal percentages in the range 38–46%, 30–37%, and 74–99%, respectively, for suspended solids, total COD, and chromium. The best results were obtained with an FeCl_3 dosage of 800 mg/L and pH of 7.5. Furthermore, Sajjad and Javed (2009a) studied the effect of different coagulants on a tannery effluent with concentrations of sulfide and chromium in an initial range of 14.8–424.5 mg/L and 22.9–122.4 mg/L, respectively: alum, ferric chloride, and ferric sulfate were tested as coagulants using a jar test equipment. Alum was found to be the most suitable coagulant for tannery wastewater

¹Ph.D. Student, Process Engineering Faculty, Dept. of Environmental Engineering, Univ. of Constantine 3, Ali Mendjeli Nouvelle Ville, Constantine 25000, Algeria (corresponding author). E-mail: wafaachouri@gmail.com

²Telematic Univ. Pegaso, Piazza Trieste e Trento 48, 80132 Naples, Italy; Researcher, Environmental Engineering, Telematic Univ., Pegaso. E-mail: anpanico@unina.it

³Professor, Process Engineering Faculty, Dept. of Environmental Engineering, Univ. of Constantine 3, Ali Mendjeli Nouvelle Ville, Constantine 25000, Algeria. E-mail: mossaabbb@yahoo.fr

⁴Dept. of Process Engineering, National Polytechnic School of Constantine, Bp 75, A, Nouvelle Ville RP, Constantine 25000, Algeria. E-mail: derbal_kerroum@yahoo.fr

⁵Professor, Dept. of Civil, Architectural and Environmental Engineering, Univ. of Naples Federico II, via Claudio 21, 80125 Naples, Italy. E-mail: franceco.pirozzi@unina.it

Note. This manuscript was submitted on September 25, 2016; approved on January 19, 2017; published online on April 12, 2017. Discussion period open until September 12, 2017; separate discussions must be submitted for individual papers. This paper is part of the *Journal of Environmental Engineering*, © ASCE, ISSN 0733-9372.

in a dosage range of 200–240 mg/L as $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. With alum, the removal percentage in terms of total suspended solids, COD, and chromium was found to be 94.3–97.1%, 53.3–60.9%, and 98.9–99.7%, respectively.

The efficiency of biological processes to treat tannery wastewater has also been investigated in the past: Song et al. (2001) tested the feasibility of biological processes to clean tannery wastewater and found that using an aerobic process the volume of sludge produced was around fivefold higher than in anaerobic condition. By contrast, it was also observed that anaerobic digestion (AD) was inhibited by toxic substances present in the tannery wastewater, such as chromium and sulfide. According to Vijayaraghavan and Murthy (1997), in a batch process treating tannery wastewater, toxicity from chromium and sulfide for the biological process is exhibited even at a very low concentration of 60 mg/L for both elements. Yu and Fang (2001) reported that a concentration exceeding 5 mg/L of Cr(III) in a simulated dairy waste is already high enough to cause a severe inhibition of the acidogenesis step of the AD process as proved by the results of the study that showed an unexpected low production of both volatile fatty acids and alcohols as well as a negligible conversion rate of lactose, lipids, and proteins.

Therefore, chemical and biological treatments, when performed separately, are not sufficient to reduce the level of contaminants in tannery wastewater in accordance with the worldwide national regulations, whereas a combination of physical and chemical or biological and chemical processes could prove successful. In fact, Song et al. (2004) investigated the combination of coagulation and AD process to treat tannery wastewater: their results showed an increase in methane production and a maximum specific yield of 0.2 L CH_4 /g COD removed. Therefore, the purpose of this study has been to test the effectiveness of coagulation process as a pre-treatment method of real tannery wastewater to reduce the concentration of toxic compounds (i.e., chromium and sulfide) in order to achieve a value tolerable to microorganisms involved in the AD process, and at the same time to avoid a significant removal of COD, which otherwise would compromise the production of biogas.

Materials and Methods

Substrate

Tannery wastewater used in the experimental activity was collected from the Tannery Manufacturer DMD spa located in Solofra, Italy. Wastewater was composed of two waste streams that originated from the skin-processing steps: the first stream was produced by the pretanning step (soaking, fleshing, unhairing, liming, etc.) and the second from the main tanning step (chrome tanning followed by synthetic tanning) and dyeing. The wastewater used in the experiments was obtained by mixing the previously mentioned streams with a ratio of 50:50 in volume (v/v). The resulting mixture was stored at 4°C in a fridge before further use. The characteristics of the raw wastewater are shown in Table 1.

Inoculum

Activated sludge from the municipal wastewater treatment plant located in Nola, Italy, was used to obtain the inoculum. The sludge was degassed for 30 days at 35°C in air-tight batch reactors under anaerobic conditions. This operation was necessary to adapt the inoculum to the new operating conditions (i.e., anaerobic) and ensure complete degradation of the residual organic matter present in the sludge.

Table 1. Characterization of Tannery Wastewater

Parameter	Value
pH	0.23 ± 0.01
Total solids	15,650 ± 10 mg/L
TVS	5,570 ± 10 mg/L
Total COD	23,718.67 ± 0.01 mg/L
Soluble COD	20,612.50 ± 0.01 mg/L
SO_4^{2-}	1,309.5 ± 0.1 mg/L
Cl^-	4,299.1 ± 0.1 mg/L
S^{2-}	380.2 ± 0.1 mg/L
Total Cr	150.1 ± 0.1 mg/L
Lipids content	129.86 ± 0.01 g/kg

Coagulation Experiments

In this study, tannery wastewater was first pretreated by coagulation and then used as a substrate in the biomethane potential (BMP) test. The coagulation–flocculation and sedimentation processes were performed using an equipment of jar test (Jar Test, Digital Flocculator, Spain) composed of six 1,000-mL capacity beakers, where the active volume was set at 800 mL.

The optimization of the all parameters affecting the coagulation process performance (e.g., coagulant, dosage, pH, and time) was not the purpose of this study and the optimal values were taken from similar works in the literature (Song et al. 2004). Therefore, ferric chloride (FeCl_3) was used as coagulant and the pH was set at 7.5.

Prior to performing the coagulation process, pH of the six samples was adjusted by adding a solution of NaOH (1 N). Then, FeCl_3 , in different dosages of 100, 200, 400, 600, 800, and 1,000 mg/L respectively, was added to the samples of tannery wastewater.

After adding the coagulant, the samples were stirred vigorously for 5 min at 100 rpm, and then stirred lightly for 15 min at 50 rpm; finally, they were allowed to settle for 3 h. After settling, the liquid supernatant was collected and analyzed for determining various chemical parameters, mainly chromium and sulfide concentrations, that could have inhibited the AD process.

BMP Test

The ratio of inoculum to substrate (I/S) for performing BMP tests was set equal to 1.5 (m/m) in terms of total volatile solids (TVS).

BMP tests were carried out in 1,000-mL serum Schott (Germany) bottles with air-tight caps equipped with a system composed of capillary pipes and valves useful to collect biogas. Different volumes of pretreated as well as untreated (as control test) samples of wastewater were mixed with a fixed 100 mL volume of anaerobic sludge, with the same I/S ratio for all BMP tests. Micronutrients and macronutrients were also added to each sample. Furthermore, tap water was added up to make up a final working volume of 600 mL. The amounts of tannery wastewater, inoculum, tap water, and nutrients solution used for each BMP test are listed in Table 2.

BMP tests were performed in duplicate on an untreated sample of tannery wastewater and on all those pretreated samples where the

Table 2. Composition of Each BMP Test

BMP test	TVS (mg/L)	Volume (mL)	Tap water (mL)	Nutrients (mL)
Inoculum (control)	13,600 ± 10	100 ± 1	480 ± 1	20.0 ± 0.5
Untreated wastewater	5,570 ± 10	163 ± 1	317 ± 1	20.0 ± 0.5
R1 (1,000 mg/L FeCl_3)	3,760 ± 10	241 ± 1	239 ± 1	20.0 ± 0.5
R2 (800 mg/L FeCl_3)	3,250 ± 10	279 ± 1	201 ± 1	20.0 ± 0.5
R3 (600 mg/L FeCl_3)	2,730 ± 10	332 ± 1	148 ± 1	20.0 ± 0.5
R4 (400 mg/L FeCl_3)	2,180 ± 10	416 ± 1	64 ± 1	20.0 ± 0.5

Table 3. Effect of Coagulation

Coagulant dosage	Removal efficiency (%)			
	COD	Total solids	Cr ⁻	S ²⁻
100 mg/L FeCl ₃	0.86 ± 0.09	0.25 ± 0.02	0.44 ± 0.03	2.38 ± 0.40
200 mg/L FeCl ₃	1.73 ± 0.21	5.62 ± 0.38	2.17 ± 0.28	8.33 ± 0.61
400 mg/L FeCl ₃	11.6 ± 1.7	26.12 ± 0.75	4.86 ± 0.26	9.47 ± 0.52
600 mg/L FeCl ₃	16.83 ± 1.30	27.60 ± 0.87	9.03 ± 0.69	12.63 ± 0.75
800 mg/L FeCl ₃	26.94 ± 1.10	30.76 ± 1.02	12.03 ± 0.84	15.60 ± 0.69
1,000 mg/L FeCl ₃	28.80 ± 0.70	55.7 ± 2.23	29.38 ± 1.18	19.00 ± 1.02

coagulation process was significantly efficient (i.e., cases in which the FeCl₃ concentration ranged between 400 and 1,000 mg/L; see Table 3 for more details). An additional BMP test was conducted on the inoculum to measure the biogas produced by the inoculum during the endogenous phase. In all BMP tests, the initial pH was adjusted to 7 by adding small volumes of NaOH solution (1 N). All BMP tests were labeled with abbreviations as follows: tests with tannery wastewater pretreated by coagulation with 1,000, 800, 600, and 400 mg/L of FeCl₃ were named R1, R2, R3, and R4, respectively.

Before the BMP tests started, the head space of each reactor was flushed with nitrogen gas to remove oxygen and to set anaerobic conditions, and then the bottles were hermetically closed for preventing the entrance of air into the reactors.

Bottles were kept at 35°C in a temperature-controlled water bath. Daily production of biogas was measured by the technique of displacement of liquid according to the method described by Esposito et al. (2011): To prevent dissolution of gas in liquid, an acid solution of 1% HCl with 2% NaCl was used as the liquid to be displaced. The BMP tests were stopped when no significant biogas production was detected.

Analytical Methods

The composition of tannery wastewater was analyzed by measuring the following parameters (Table 1): pH, total solids, TVS, alkalinity, total COD, soluble COD, and lipids content. All measurements were conducted according to the standard analytical methods for water and wastewater. The sulfides were analyzed by oxidation with an excess amount of a standard iodine solution and the excess sulfides were back-titrated with a standard thiosulfate solution. The SO₄²⁻ and Cl⁻ were measured by 761 Compact IC Ω Metrohm (JASCO, Switzerland), and total Cr⁻ was measured using an Atomic Adsorption Spectrometer (Spect AA, VARIAN, Australia). The biogas composition was assessed by gas chromatography (Varian Star 3400 CX FID Gas Chromatograph, Australia)

Results and Discussions

Effect of Coagulation on Removal of Inhibitors

The initial concentrations of total chromium and sulfide in tannery wastewater were 150 and 380 mg/L, respectively. The removal efficiency resulting from the coagulation process was in the range of 0.44–29.38% for total Cr⁻ and 2.38–19% for S²⁻, respectively. Lower dosages of FeCl₃ (100 and 200 mg/L) did not have a remarkable effect on the removal of total chromium as well as sulfide. The high concentration of these elements coupled with the low concentration of coagulant used was the reason for this unsatisfying result in comparison with outcomes from similar studies. Song et al. (2001) achieved a removal efficiency of 70–90% for both total chromium and sulfide using the same dosage of coagulant in a

tannery wastewater with a lower initial concentration of contaminants, that is, 12 mg/L of total chromium and 3.3 mg/L of sulfide (Song et al. 2001). Chowdhury et al. (2013) demonstrated that using an FeCl₃ dose of 150 mg/L in a tannery wastewater treated by filtration and coagulation, the removal efficiency was 78% in terms of biochemical oxygen demand, 92% in terms of COD, 100% in terms of total suspended solids, 88% in terms of SO₄²⁻, and 96% in terms of total Cr⁻ (where total Cr⁻ showed a concentration of 9.82 – 0.63 mg/L), whereas Sajjad and Javed (2009b) using aluminum with polymers (C-496) as coagulant in concentrations of 100 and 5 mg/L of (C-496), respectively, achieved a total chromium removal of 98.4% in wastewater with initial concentration of aluminum equal to 22.9 mg/L.

The dosage of coagulant tested (i.e., from 100 to 1,000 mg/L FeCl₃) had a proportional effect on the removal of total COD content: a removal by 0.86% was achieved using the lowest coagulant concentration (100 mg/L), whereas a removal by 28.80% resulted from the highest dosage (i.e., 1,000 mg/L). Therefore, 1,000 mg/L of FeCl₃ produced a significantly high decrease of organic matter in tannery wastewater, thus reducing its potential to produce biogas. In this study, the aim of the coagulation process was to obtain a partial removal of toxic compounds in tannery wastewater, rather than their total removal as it is usually done. Actually, the focus of the process has been to reduce the concentration of toxic compounds up to a value lightly below the inhibiting threshold for the anaerobic process and simultaneously prevent an extremely high reduction of COD that, on the other hand, would have strongly penalized the biogas production. Experimental results showed that the optimal range of coagulant dosage to reach such aim was 600–800 mg/L of FeCl₃. This range resulted in the best compromise between a significant reduction of chromium and sulfide content and a quite low removal of organic matter (i.e., COD) that is the source to produce renewable energy as biogas.

Results from the coagulation process are listed in Table 3.

Biodegradability of Tannery Wastewater (Pretreated and Untreated)

Cumulative biogas production curves from samples of tannery wastewater pretreated at different dosage of coagulants are shown in Fig. 1. Results show that organic compounds contained in tannery wastewater were immediately consumed by microorganisms: no lag phase for any of the BMP tests occurred as the substrate was degraded since the 1st day of incubation. After an initial phase of high biogas production, from Day 4 to 12 the production became low and almost no biogas yield was noticed. The cumulative biogas production shows a trend similar to those obtained from wastes rich in lipids. The inhibition in biogas production from Day 4 to 12 could be reasonably attributed to the fast formation of volatile fatty acids and/or long-chain fatty acids, according to the study of Cirne et al. (2007) where for a lipid-rich waste an evident inhibition of the

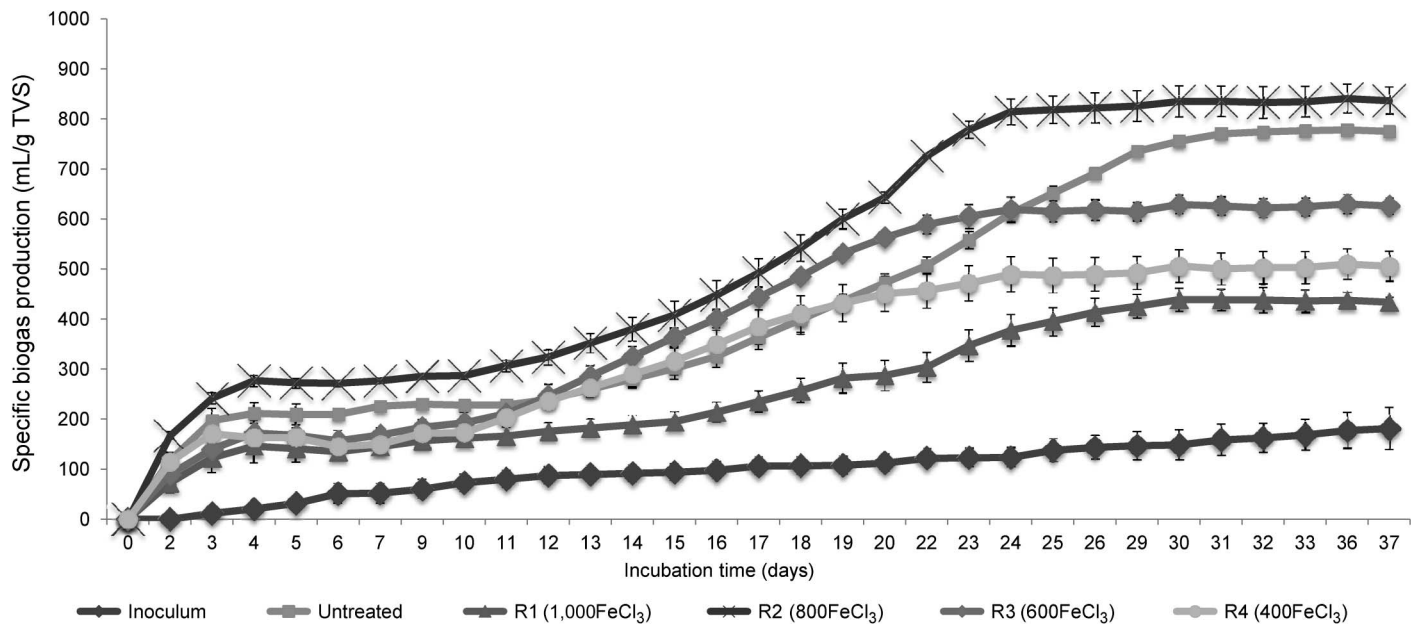


Fig. 1. Cumulative biogas production

biological process occurred because of the high content of long-chain fatty acids.

Tannery wastewater used in BMP tests was actually characterized by a high lipid content (i.e., 129.86 g/kg).

Substrate pretreated with 1,000 mg of FeCl_3 (Test R1) showed the lowest specific biogas production (434 mL biogas/g TVS added) after 30 days of incubation. This result is in agreement with the highest COD removal efficiency (i.e., 28.80%) obtained by coagulation, whereas the highest specific biogas production was obtained from substrate pretreated with 800 mg/L of FeCl_3 (Test R2) that showed after pretreatment the highest residual concentration of organic matter, in agreement with the results of Song et al. (2001) and Ruiz-Aguilar et al. (2015).

At such dosage of coagulant, the specific biogas production was 837 mL biogas/g TVS added, reached after 24 (of 37 days) of incubation: an increase of 10% in specific biogas production and a decrease of 25% in incubation time were achieved if compared with the untreated substrate (i.e., raw tannery wastewater). These results were obtained when the concentrations of total chromium and sulfide were reduced through coagulation by 12 and 16%, respectively, to reach final concentrations of 137 and 320 mg/L, respectively, thus reducing the inhibitory effect of these metals on microorganisms' activity. Although a lower dosage of coagulant (i.e., 400 mg/L) reduced the initial content of organic matter less than the dosage of 800 mg/L, it did not demonstrate a higher biogas production as the removal efficiency of total chromium and sulfide (i.e., 4.86 and 9.47%, respectively) was not sufficient to avoid any inhibiting effect on the biological process. The cumulative biogas was, therefore, lower than the value obtained from Test R2 and equal to 506 mL/g TVS added. A dosage of FeCl_3 ranging between 600 and 800 mg/L, capable of reducing total chromium and sulfide at a concentration of 137–148 and 320–332 mg/L, respectively, could be reasonably set as the optimal range of the coagulation process to valorize tannery wastewater as a substrate to produce biogas.

In Fig. 2, the composition of biogas, in terms of CO_2 and CH_4 , collected from each reactor of the BMP tests is reported: the results show a higher content of methane in pretreated samples than in the untreated one. In all the pretreated samples, methane content around 80% was detected with a maximum of 84% in the samples

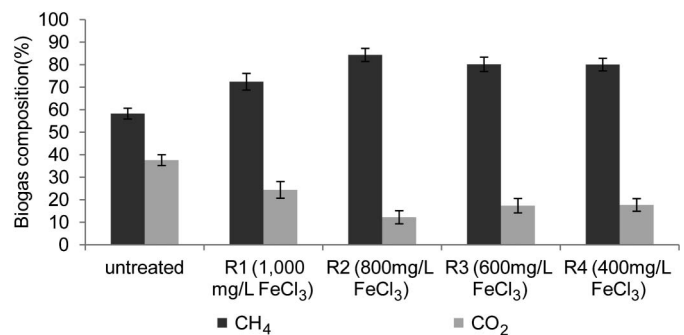


Fig. 2. Biogas composition

pretreated with 800 mg/L of FeCl_3 (Test R2); by contrast, the content of methane in the untreated sample was 58%. These results are in agreement with those published by Cirne et al. (2006) and dealing with biogas produced from substrate rich in lipids. Actually, according to the latter authors, lipids are very attractive substrates in AD and codigestion owing to the higher potential yield of methane compared with proteins or carbohydrates.

Analyzing the composition of biogas produced from both untreated and pretreated samples of tannery wastewater, it is reasonable to assume that the coagulation process removed mostly the carbohydrates fraction of the total COD present in the tannery wastewater rather than the lipids fraction.

Removal Efficiency of COD

COD removal is a parameter commonly used to evaluate the performance of the AD process (Chowdhury et al. 2013).

The results in terms of COD removal reported in Fig. 3 show for the sample pretreated with 800 mg/L of FeCl_3 (Test R2) the maximum removal efficiency of 88% after the whole treatment (combination of coagulation with AD), whereas for the sample pretreated with 1,000 mg/L of coagulant (Test R1) the removal efficiency was 70%, but almost the half-value obtained by coagulation (i.e., 28.8%) and therefore not promising to produce biogas.

In the tannery wastewater pretreated with 400 mg/L of FeCl_3 (Test R4), the COD removal efficiency was the lowest (64.6%).

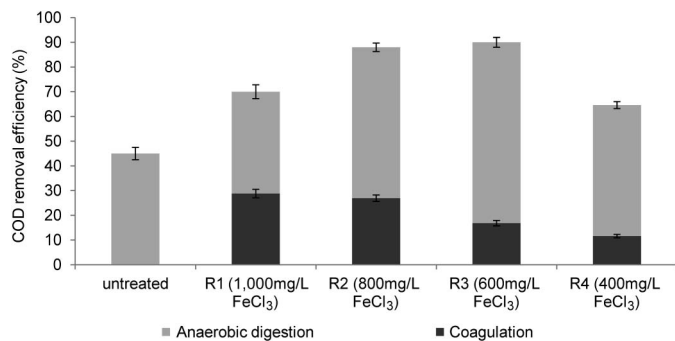


Fig. 3. COD removal efficiency

This result is very similar to that obtained from untreated tannery wastewater. Actually, the COD removal efficiency from untreated tannery wastewater was about 45% and it was achieved only by AD, whereas the combination of coagulation and AD at the coagulant dosage of 800 mg/L of FeCl₃ increases this percentage of the removal efficiency by 43 percentage points.

Results obtained in terms of biogas production as well as COD removal (Figs. 1–3) show the effectiveness of coagulation as a process to pretreat tannery wastewaters.

Conclusion

This study has shown the benefits resulting from coagulation when this process is used to pretreat tannery wastewater prior to the AD process: the aim of pretreatment has been to reduce the concentration of two main inhibiting compounds (i.e., total chromium and sulfide) for the biological process of AD and avoid the total removal of COD. The combination of coagulation and AD in treating tannery wastewater resulted in an increase of biogas production by 10% and in COD removal by 95% as well as in reducing the incubation time by 25% if compared with untreated wastewater.

According to results presented in this work, the interval ranging between 600 and 800 mg/L of FeCl₃ to perform the pretreatment process of coagulation can be considered optimal as it provided a concentration of total chromium and sulfide low enough (137 and 320 mg/L) to not significantly affect the biological process. Obviously, by varying the quality of the tannery wastewater, the optimal range is expected to fluctuate toward lower or higher values according to the content of total chromium and sulfide: anyway, the concentrations found in this work after the pretreatment with 800 mg/L of FeCl₃ are really promising as they can be set as concentration targets for the coagulation process. Therefore, the results presented in this paper are promising for the use of coagulation to pretreat tannery wastewater prior to AD to increase the biogas production, to promote the COD removal, and to reduce the digestion time that in a real-scale digester corresponds to reduce the hydraulic retention time and consequently the volume of the reactor.

Acknowledgments

This research has been conducted in the framework of the International Project of Scientific and Technological Cooperation 2016–2018 AL16MO02 promoted by the Ministries of Foreign Affairs of Algeria and Italy. The authors want to express their gratitude to Dr. Michele De Maio and Dr. Gaetano Maffei of the DMD spa Factory in Solofra and Dr. Giampiero Cesaro of the Municipal Wastewater Treatment Plant of Nola.

References

- Chowdhury, M., Mostafa, M. G., Biswas, T. K., and Saha, A. K. (2013). "Treatment of leather industrial effluents by filtration and coagulation processes." *Water Resour. Ind.*, 3, 11–22.
- Cirne, D. G., Paloumet, X., Bjornsson, L., Alves, M. M., and Mattiasson, B. (2007). "Anaerobic digestion of lipid-rich waste—Effects of lipid concentration." *Renewable Energy*, 32(6), 965–975.
- El-Sheikh, S. M., and Rabah, M. A. (2015). "Selective recovery of chromium ions from waste tannery solution for preparation of chromium oxide nanoparticles." *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, 12(11), 3685–3694.
- Esmaili, A., and Vazirinejad, R. (2005). "Chromium(III) removal and recovery from tannery wastewater by precipitation process." *Am. J. Appl. Sci.*, 2(10), 1471–1473.
- Eposito, G., Frunzo, L., Panico, A., and Pirozzi, F. (2011). "Model calibration and validation for OFMSW and sewage sludge co-digestion reactors." *Waste Manage.*, 31(12), 2527–2535.
- Farabegoli, G., Carucci, A., Majone, M., and Rolle, E. (2004). "Biological treatment of tannery wastewater in the presence of chromium." *J. Environ. Manage.*, 71(4), 345–349.
- Imran, Q., Hanif, M. A., Riaz, M. S., Noreen, S., Ansari, T. M., and Bhatti, H. N. (2012). "Coagulation/flocculation of tannery wastewater using immobilized chemical coagulants." *J. Appl. Res. Technol.*, 10(2), 79–86.
- Islam, B. I., Musa, A. E., Ibrahim, E. H., Sharafa, S. A., and Elfaki, B. M. (2014). "Evaluation and characterization of tannery wastewater." *J. For. Prod. Ind.*, 3(3), 141–150.
- Murugananthan, M., Raju, G. B., and Prabhakar, S. (2004). "Separation of pollutants from tannery effluents by electro flotation." *Sep. Purif. Technol.*, 40(1), 69–75.
- Ruiz-Aguilar, G. M. L., et al. (2015). "The effect of electron acceptors on biogas production from tannery sludge of a Mexican wastewater plant." *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, 12(11), 3479–3488.
- Sajjad, H., and Javed, A. A. (2009a). "Characterization and treatability studies of tannery wastewater using chemically enhanced primary treatment (CEPT): A case study of Saddiq Leather Works." *Hazard. Mater.*, 163(2–3), 1076–1083.
- Sajjad, H., and Javed, A. A. (2009b). "Coagulation-flocculation studies of tannery wastewater using combination of alum with cationic and anionic polymers." *Hazard. Mater.*, 168(2–3), 1035–1040.
- Santosa, S. J., Siswanta, D., Sudiono, S., and Utarianingrum, R. (2008). "Chitin-humic acid hybrid as adsorbent for Cr(III) in effluent of tannery wastewater treatment." *Appl. Surf. Sci.*, 254(23), 7846–7850.
- Shak, K. P. Y., and Wu, T. Y. (2015). "Optimized use of alum together with unmodified Cassia obtusifolia seed gum as a coagulant aid in treatment of palm oil mill effluent under natural pH of wastewater." *Ind. Crops Prod.*, 76, 1169–1178.
- Song, Z., Williams, C. J., and Edyvean, R. G. J. (2001). "Coagulation and anaerobic digestion of tannery wastewater." *Chem. Eng. Res. Des.*, 79(1), 23–28.
- Song, Z., Williams, C. J., and Edyvean, R. G. J. (2004). "Treatment of tannery wastewater by chemical coagulation." *Desalination*, 164(3), 249–259.
- Teh, C. Y., Budiman, P. M., Shak, K. P. Y., and Wu, T. Y. (2016). "Recent advancement of coagulation-flocculation and its application in wastewater treatment." *Ind. Eng. Chem. Res.*, 55(16), 4363–4389.
- Teh, C. Y., and Wu, T. Y. (2014). "The potential use of natural coagulants and flocculants in the treatment of urban waters." *Chem. Eng. Trans.*, 39, 1603–1608.
- Teh, C. Y., Wu, T. Y., and Juan, J. C. (2014). "Optimization of agro-industrial wastewater treatment using unmodified rice starch as a natural coagulant." *Ind. Crops Prod.*, 56, 17–26.
- Vijayaraghavan, K., and Murthy, D. V. S. (1997). "Effect of toxic substances in anaerobic treatment of tannery wastewaters." *Bioprocess Eng.*, 16(3), 151–155.
- Yu, H. Q., and Fang, H. H. (2001). "Inhibition by chromium and cadmium of anaerobic acidogenesis." *Water Sci. Technol.*, 43(11), 267–274.

Enhancing the biomethane production from tannery wastewater by thermal pretreatment

O. Achouri^{1*}, A. Panico², M. Bencheikh-Lehocine³, K. Derbal³, F. Pirozzi⁴

¹Process Engineering Faculty, Environmental Engineering Department, University of Constantine 3, Ali Mendjeli Nouvelle Ville, Constantine, ALGERIA

²Telematic University Pegaso, Piazza Trieste e Trento 48, 80132, Naples, ITALY

³Process Engineering Department, National Polytechnic School of Constantine, Bp 75, A, Nouvelle Ville RP, Constantine, ALGERIA

⁴Department of Civil, Architectural and Environmental Engineering, University of Naples Federico II, via Claudio 21, 80125, Naples, ITALY

*Corresponding author: wafaachouri@gmail.com; Tel.: +213 551 29 32 36.

ARTICLE INFO

Article History:

Received : 11/12/2016

Accepted : 10/04/2017

Key Words:

Thermal pretreatment,
Biomethane,
Tannery wastewater,
Anaerobic digestion.

ABSTRACT/RESUME

Abstract: Anaerobic Digestion (AD) is often chosen as a suitable treatment for tannery wastewater (TWW) since this waste stream is rich in organic matter. Nevertheless, the high organic load and the presence of compounds commonly used in the leather production process and responsible for inhibiting the biological activity (e.g. chromium and sulphide) limit the full capitalization of the whole potential in producing biomethane from this low-cost and interesting source of renewable energy. Pretreatment of substrates is considered by most as the solution to overcome this negative aspect as a higher biomethane production in a shorter time is expected after that. Actually in this study three different temperatures have been tested, in detail, 90, 80, and 70 °C, to pretreat a real TWW prior to a mesophilic AD process conducted in a series of batch biomethane potential (BMP) tests aimed at evaluating the optimum temperature that can result in increasing the soluble COD content and consequently the AD performance .

After the pretreatment, the soluble COD concentration increased from a minimum of 11% to a maximum of 80%: which resulted in an increase of the biomethane production compared with the raw substrate. The highest temperature (90°C) investigated gave the highest increasing in soluble COD but had a negative effect on AD process performance, as the final production of biomethane was 178 ml CH₄/g TVS, more than 4 folds less than the maximum yield of 891 ml CH₄/g TVS obtained from the sample pre-treated at 80°C where the increase in soluble COD was by 57%.

These results highlight the critical aspect of the thermal pretreatment: the increase of temperature can enhance the biomethane production as well as reduce it, therefore the choice of the most suitable temperature depends strongly on the characteristics of the substrate and it can be made only through experimental tests.

I. Introduction

Anaerobic Digestion (AD) is commonly used to treat high organic load wastewaters, stabilize sludge from municipal wastewater treatment plants and process organic solid wastes of different origins [1]. When AD is operated at full scale, not only it prevents the environmental pollution, but also it can be used as a system to produce sustainable energy and recover nutrients. [2]

In the past, many studies have been conducted on the AD process with the aim of improving its performance as well as maximizing the biogas production and pre-treatment methods, in particular, those using the effect of heating, are resulted in the most promising [4].

Actually, a thermal pretreatment leads to pathogen removal, reduces the viscosity in the digesting matrix [5] and promotes the cells break [6; 7]. Furthermore, high temperatures destroy lignin bonds [7; 9] and convert complex lipids and proteins into lower molecular weight compounds [10], thus improving the hydrolysis of particulate organic matter and consequently the substrate biodegradability [11]. Costs for heating the substrate represent the critical aspect of this method if the biogas produced by AD is not enough to supply with power the heating system [7]

Ivet et al [12] investigated the effect of a low-temperature pretreatment (70 °C) on the efficiency of thermophilic AD of primary and secondary settlement wastewater sludges: the study was aimed at optimizing the process time ranging from 9 to 72 hours in terms of volatile dissolved solids (VDSs), volatile fatty acids (VFAs) and biogas production through thermophilic batch tests. The results showed an initial enhancement of organics solubilization (VDS increased nearly 10 times after 9 h), followed by a gradual generation of VFA (from 0 to about 5 g L⁻¹ after 72 h). Biogas production increased up to 30%. A similar work was conducted by Mottet et al [11], where wastewater activated sludge (WAS) was thermally pretreated at a higher temperature, i.e. 110, 165 and 220°C. 165 °C was found to be the optimal condition for the thermal pretreatment resulting in an increase of chemical oxygen demand (COD) and volatile solids (VS) solubilization by 18 and 15% respectively as well as an enhance of biodegradability ranging from 47 and 61%. Nevertheless, extremely high-temperature treatment promoted the production of slowly and hardly biodegradable compounds, like Amadori compounds and melanoidins [11].

Carrère and al. [13] studied the effect of heat treatment (70-190 ° C) on AD of pig manure to maximize methane production in batch biomethane

potential (BMP) tests at the mesophilic condition: methane potential of manure soluble fraction increased with the temperature whereas temperatures higher than 135 °C were necessary to improve the methane potential of the total fraction.

Ariunbaatar et al.[14] examined the effects of thermal pretreatment on food waste (FW) by heating the substrate constituting by FW either singularly or mixed with inoculum at 50, 60, 70 and 80 °C with different operating times: the results showed that the better improvements in biomethane production by 44–46% were achieved with a thermophilic pretreatment at 50°C for 6–12 h and a thermal pretreatment at 80°C for 1.5 h; thermophilic pretreatments at higher temperatures (>55°C) and longer operating times (>12 h) yielded a higher soluble chemical oxygen demand (CODs) but had a negative effect on the methanogenic activity [14]

Pontoni et al [15] investigated the effect of thermal pretreatment on the AD of aromatic compounds present in olive oil mill wastewater (OMWW); in BMP tests at a laboratory scale, samples of OMWW pretreated at mild (80 ± 1 °C), intermediate (90 ± 1 °C) and high temperature (120 ± 1 °C) were studied; the results showed an increase by 34% in specific methane production (SMP) for OMWW treated at the lowest temperature and a decrease by 18% for treatment at the highest temperature. The total phenols (TP) and total COD removal efficiency was for both the highest at 80 °C (i.e. 62.7% and 63.2% for TP and COD, respectively) and lowest at 120 °C (i.e. 44.9% and 32.2% for TP and COD, respectively).

On the basis of these positive results, and in the view of improving the efficiency of the AD process performed on tannery wastewater (TWW), in this study, thermal pretreatments were conducted on a real tannery wastewater prior AD and the effect of pretreatment was evaluated by biomethane production and COD removal.

II. Materials and methods

II.1. Substrate

TWW was collected from the Tannery Manufacturer DMD spa located in Solofra, Italy. Wastewater was composed of two waste streams produced during the skin treatment: the first stream was produced by the pretanning step (soaking, fleshing, unhairing, liming, etc...) and the second from the main tanning step (chrome tanning followed by synthetic tanning) and dyeing. The mixture used in the experiments was obtained mixing the previously mentioned streams according to a ratio of 50:50 in volume (v/v). The resulting mixture was stored at 4°C in the fridge before

further use. The characteristics of the raw wastewater are shown in table1.

TABLE 1. Characterization of tannery wastewater

Parameters	Values ¹
pH	3.23
TS	15300
TVS	5860
COD_t	23718.67
COD	20612.5
SO₄⁻²	1309.5
Cl⁻	4299.1
S⁻²	380
Total Cr	150
NH3-H	22.90

¹All values are expressed as mg/L except for pH

II.2. Inoculum

Activated sludge from a municipal wastewater treatment plant located in Nola, Italy, was used as inoculum. It was degassed for 30 days at a temperature of 35° C in air-tight batch reactors in anaerobic conditions. This operation was necessary to adapt the inoculum to the new operating conditions (i.e. anaerobic) and ensure the complete degradation of residual organic matter present in the sludge.

II.3 Thermal treatment

In the present study, TWW was thermally pretreated at three different temperatures: 90, 80 and 70°C and then used as a substrate in biomethane potential (BMP) tests. The thermal pretreatment process was performed using a drying oven (ARGO LAB TCN115, ITALY): 1000 mL samples of TWW were placed in 2000 mL heat resistant glass bottle and treated for 30 minutes at the different temperatures mentioned before. After cooling, samples were collected and chemically analyzed for evaluating total and soluble COD to evaluate the effect of the heat treatment on solubilization of organic solids.

II.4. BMP test

According to a previous work of the authors [16] on the treatment of TWW by AD, a ratio

Inoculum/substrate (I/S) equal to 1.5 (m/m) in terms of total volatile solids (TVS) was used for performing BMP tests.

Experiments were carried out in 1000 mL serum Schott (Germany) bottles with air-tight caps equipped with a system composed of capillary pipe and valve useful to collect biogas. Different volumes of pretreated as well as untreated (as control test) samples of wastewater were mixed with a fixed 100 mL volume of anaerobic sludge according to have for all BMP tests the same I/S ratio: micro and macronutrients were also added to each sample. Furthermore, tap water was added up to have a working volume of 600 ml.

BMP tests were performed in duplicate on both untreated and pretreated substrates. A further BMP test was conducted with inoculum and no TWW to measure the biogas produced by inoculum during the endogenous phase; in all BMP tests, the initial pH was adjusted at 7 by adding properly small volumes of NaOH solution (1N). All values used for each BMP test are listed in Table 2.

Before starting the BMP tests, the head space of each reactor was flushed with nitrogen gas to remove oxygen and to set anaerobic conditions, and then the bottles were hermetically closed for preventing the entrance of air into the reactors.

Table 2. Composition of each BMP test

	TVS(mg/L)	Volume(mL)	Tap water(mL)	Nutriments (mL)
Inoculum (control)	20610	100	480	20
Raw water	5860	334.5	245.53	20
70°C	5805	336.7	243.30	20
80°C	5780	337.7	242.28	20
90°C	3710	470.4	109.65	20

Bottles were kept at 35°C in a temperature-controlled water bath. Daily production of biogas was measured by the technique of displacement of the water: an acid solution of (1N) HCl with 2% NaCl was used. The BMP tests were stopped when no significant biogas production was detected.

II.5. Analytical methods

The composition of TWW was analyzed measuring the following parameters (see Table 1): pH; total solids (TS); TVS; alkalinity; total chemical oxygen demand (COD_t); soluble chemical oxygen demand (COD_s). All measurements were conducted according to the standard analytical methods for water and wastewater (APHA, AWWA, and WEF). The sulphide content was analyzed by oxidation with an excess of iodine solution of 0.025 N .A solution of thiosulfate 0.025 N was used for titration. SO₄²⁻ and Cl⁻ concentrations were measured by 761 Compact IC Ω Metrohm (JASCO,

Switzerland), total Cr was measured using the Atomic Adsorption Spectrometer (Spect AA. VARIAN, Australia) and biogas composition was

assessed by Gas Chromatography (Varian Star 3400 Australia) The rate of COD solubilization was calculated by the following equation (1)

$$COD\ solubilization\ (\%) = \frac{\text{soluble COD measured after pretreatment}}{\text{total COD measured after pretreatment}} \times 100 \quad (1)$$

III. Results and discussion

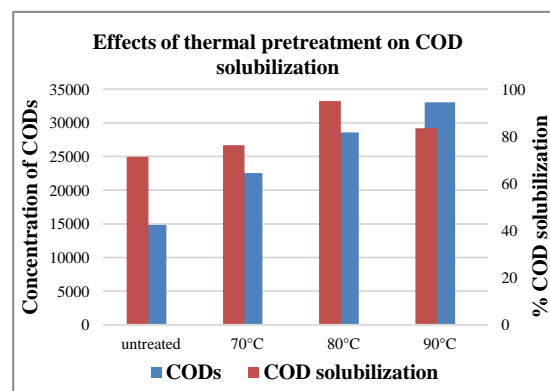
III.1 Effects of thermal pretreatment on COD solubilization

Results from the thermal pretreatment are listed in table 3.

Table 3. Effect of Thermal Pretreatment

Temperature	Increase		Removal	
	COD _s %	NH ₃ -H%	TS%	TVS %
70°C	23.87	35.94	2.15	0.94
80°C	57.00	25.85	2.19	1.36
90°C	81.36	15.72	10.06	36.68

The effect of thermal pretreatment on COD solubilization and COD_s was evaluated (Figure. 1): a value of 71% COD_s compared to COD_t (SCOD=14843.9 mg/L) was measured in the untreated TWW. In all thermally pretreated samples the fraction of COD_s compared to COD_t increased up to 95% in the sample pretreated at 80°C (i.e. COD_s=28599.0 mg/L). This result indicates that the organic particulates in TWW were liquidized to soluble carbohydrates, lipids, and proteins or converted into lower molecular weight compounds by thermal pretreatment.

**Figure 1.** Effects of thermal pretreatment on COD solubilization

III.2. Impact of thermal pretreatment on the anaerobic digestion of tannery wastewater

Cumulative volumes of biomethane produced during the AD process from substrates pretreated at different temperatures are shown in Figure 2.

At the beginning of the incubation, the biomethane production from all BMP tests was low and increased progressively after 15 days of incubation.

The cumulated biomethane production curves in Figure 1 show a trend really similar to those obtained from substrates rich in lipids [17]: a low biomethane production rate on the first days of incubation could be reasonably attributed to the longer times required by lipids to be hydrolyzed and turned to be biologically converted to biomethane. TWW are actually rich in lipids [19].

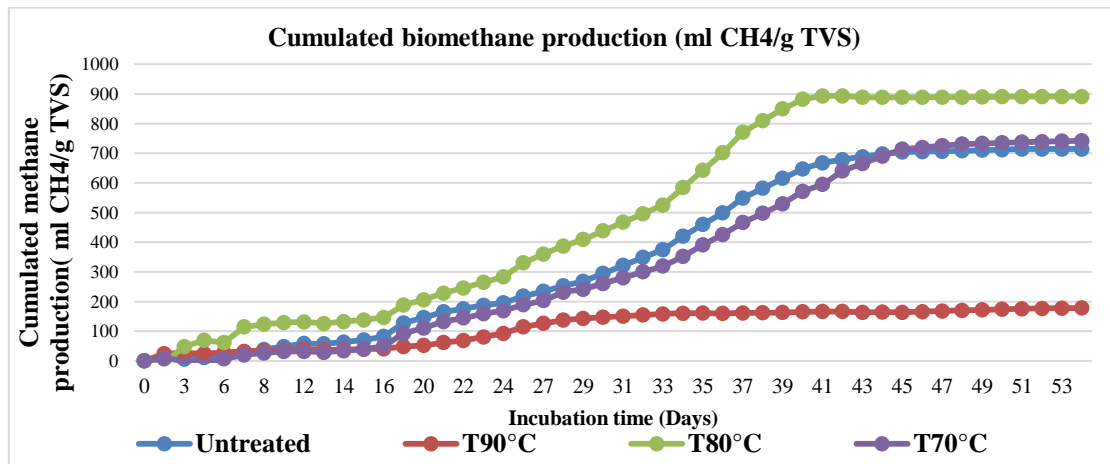


Figure 2. Cumulated biomethane production (ml CH₄/g TVS)

The daily production of methane from the pretreated substrate at 90° C showed very low values, i.e.178 ml CH₄ / g TVS, this temperature had a negative effect on AD process performance, as already found by Ariunbataar et al. [14]. Pretreatments of FW at higher temperatures (>80°C) could reduce the production of biomethane, giving values lower than expected, due to the loss of organic substances by volatilization as well as the formation of chemical bonds that result in the agglomeration of organic solids making them less available for microorganisms.

Substrate thermally pretreated at 80°C showed the highest specific methane production since the beginning of the experiment. The cumulative specific methane volume after 54 days of incubation was 891 mlCH₄/gTVS, a value 25% higher than that obtained at the same day of incubation from the untreated substrate that achieved a total specific volume of 714 ml CH₄ / g TVS. Although lower than 80°C, also the substrate pretreated at 70°C resulted in a biomethane production higher than untreated TWW.

III.3 The impact of thermal pretreatment on the characteristics of digestate

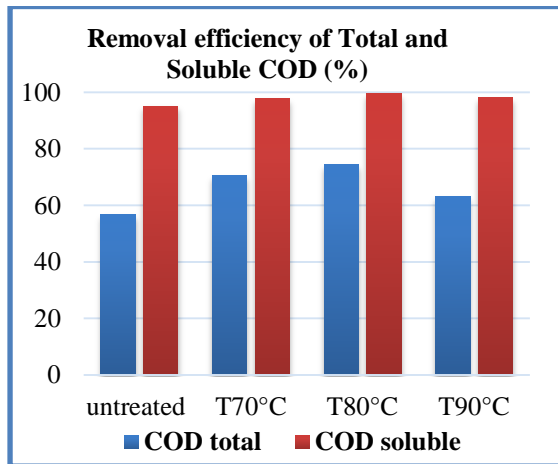
Accordingly, to the methane production, the maximum total COD (COD_T) removal was achieved in the BMP test fed with the substrate pretreated at

80°C. The COD_T removal efficiency ranged from 56% for the untreated TWW to 70 and 74% with TWW pretreated at 70 and 80°C respectively: an increase by around 30% was therefore achieved thanks to the thermal pretreatment at those temperatures. This result confirms the positive effect of thermal pretreatment on biodegradability of organic solids and consequently on AD process performance of TWW by optimizing the biomethane production and making TWW less harmful when discharged into the environmental after treatment.

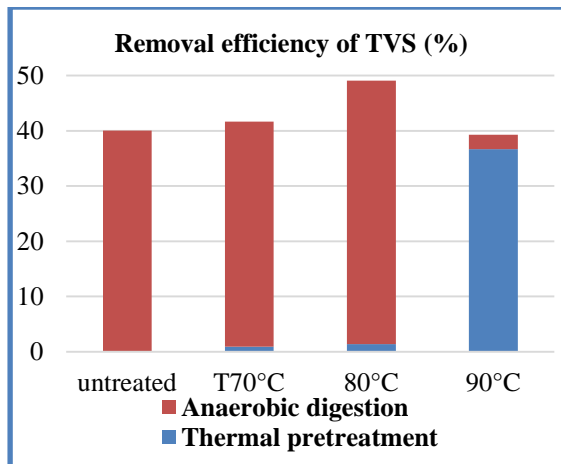
Considering the soluble fraction of COD (COD_s) all BMP tests showed high removal efficiency ranging from 95% for the untreated TWW to 99.5% for the pretreated TWW at 80°C.(see Figure 3)

The low performance of AD process in terms of biomethane production conducted on substrate pretreated at 90°C can be easily explained considering that after pretreatment the substrate lost 36.68% of TVS by volatilization and therefore the biomethane yield was lower when compared to other BMP tests because produced from the residual amount of TVS. In the figure, 3 are shown the removal efficiency of organic solids measured in terms of COD and TVS during the whole cycle of treatment, i.e. thermal pretreatment followed by AD. The maximum removal efficiency was obtained with the TWW pretreated at 80°C in

agreement with the results previously presented, resulting in a total removal efficiency of 49%, obtained summing 1.4% after pretreatment to 47.6% after AD



(A)



(B)

Figure 3. Removal efficiency of total and soluble COD (A) and TVS (B)

IV. Conclusion

This study has shown the positive as well as contrasting results from thermal pretreatment of TWW prior AD process. Compared to untreated TWW, a heating pretreatment at 80°C resulted in an increase by 25% and 31% of biomethane production and COD_t removal, respectively. Nevertheless, 10°C more in the pretreatment were sufficient to lead the process at experiencing an

Pretreatment Water Science and Technology, 26(3-4), (1992)857-866.

11. A. Mottet, J. P. Steyer, S. Délérís, F. Vedrenne, J. Chauzy, and H. Carrère, Kinetics of thermophilic batch anaerobic digestion of thermal hydrolyzed waste activated sludge. *Biochemical Engineering Journal*, 46(2), (2009) 169-175.
12. I. Ferrer, S. Ponsá, F. Vázquez, and Font, Increasing biogas production by thermal (70 C) sludge pre-treatment

evident underperformance as resulted from the BMP tests filled with substrate pretreated at 90°C. The results presented in this paper are promising for the careful use of thermal pretreatment on tannery wastewater prior AD in order to increase the biomethane production and to promote the organic solids removal.

ACKNOWLEDGEMENTS

This research has been conducted in the framework of the International Project AL16M002 of Scientific and Technological Cooperation 2016-2018 promoted by the Ministries of Foreign Affairs of Algeria and Italy.

The authors want to express their gratitude to Doctor Gaetano Maffei of the DMD spa Factory in Solofra and Doctor Gianpiero Cesaro of the Municipal Wastewater Treatment Plant of Nola.

V. References

1. G. Esposito, L. Frunzo, A. Panico, and F. Pirozzi, Enhanced bio-methane production from co-digestion of different organic wastes, *Environmental technology*, 33(24), (2012) 2733-2740.
2. Y.Chen, J. J. Cheng, Anaerobic processes in waste treatment. *Water Environment Research*, 77(6), (2005) 1347-1388.
3. B. Ruffino, G. Campo, G. Genon, E. Lorenzi, D. Novarino, G. Scibilia, and M. Zanetti, Improvement of anaerobic digestion of sewage sludge in a wastewater treatment plant by means of mechanical and thermal pretreatments: performance, energy, and economic assessment. *Bioresour. technology*, 175, (2015) 298-308.
4. A. Lagerkvist, F. Morgan-Sagastume, The effects of substrate pretreatment on anaerobic digestion systems: a review. *Waste Management*, 32(9), (2012) 1634-1650.
5. E. Neyens, J. Baeyens, A review of thermal sludge pretreatment processes to improve dewaterability, *Journal of hazardous materials*, 98(1), (2003) 51-67.
6. C. Bougrier, C. Albasi, J. P. Delgenès, and H. Carrère, Effect of ultrasonic, thermal and ozone pre-treatments on waste activated sludge solubilization and anaerobic biodegradability. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 45(8), (2006) 711-718.
7. T. A. Shepherd, Pretreatment technologies for increasing biogas potential of agricultural wastes, (2006).
8. R. T. Haug, D. C. Stuckey, J. M. Gossett, and P. L. McCarty, Effect of thermal pretreatment on digestibility and dewaterability of organic sludges. *Journal Water Pollution Control Federation*, (1978) 73-85.
9. Z. Mladenovska, H. Hartmann, T. Kvist, M. Sales-Cruz, R. Gani, and B. K. Ahning, Thermal pretreatment of the solid fraction of manure: impact on the biogas reactor performance and microbial community. *Water Science and Technology*, 53(8), (2006) 59-67.
10. T. L. Y. Y.Noike, Upgrading of anaerobic digestion of waste activated sludge by thermal prior to thermophilic anaerobic digestion. *Biochemical Engineering Journal*, 42(2), (2008) 186-192.
13. H. Carrère, B. Sialve, and N. Bernet Improving pig manure conversion into biogas by thermal and thermochemical pretreatments. *Bioresour. Technology*, 100(15), (2009) 3690-3694.
14. J. Ariunbaatar, A. Panico, D. H.Yeh, F. Pirozzi, P. N. Lens, and G. Esposito, Enhanced mesophilic anaerobic digestion of food waste by thermal pretreatment: Substrate versus digestate heating. *Waste Management*, 46, (2015) 176-181.

15. L. Pontoni, G. d'Antonio, G. Esposito, M. Fabbicino, L. Frunzo, and F. Pirozzi, Thermal pretreatment of olive mill wastewater for efficient methane production: control of aromatic substances degradation by monitoring cyclohexane carboxylic acid. *Environmental technology*, 36(14), (2015) 1785-1794.
16. O. Achouri, A. Panico, M. Bencheikh-Lehocine, K. Derbal, F. Pirozzi, Effect of the Inoculum/Substrate ratio on the anaerobic digestion of tannery wastewater. Submitted to *Environmental Management Journal* 2016.
17. D. G. Cirne, X. Paloumet, L. Björnsson, M. M. Alves, and B. Mattiasson, Anaerobic digestion of lipid-rich waste—effects of lipid concentration. *Renewable energy*, 32(6), (2007) 965-975.
18. S. Jain, S. Jain, I. T. Wolf, J. Lee, and Y. W. Tong, A comprehensive review on operating parameters and different pretreatment methodologies for anaerobic digestion of municipal solid waste. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 52, (2015) 142-154.
19. S. Goswami, D. Mazumder, Scope of biological treatment for composite tannery wastewater, *International journal of Environmental science*, 5, No3, (2014).

Please cite this Article as:

Achouri O., Panico A., Bencheikh-Lehocine M., Derbal K., Pirozzi F., *Enhancing the biomethane production from tannery wastewater by thermal pretreatment*, ***Algerian J. Env. Sc. Technology***, 3:2 (2017) 26-32