



Université de Constantine 3 Salah Boubnider
Faculté de Génie des Procédés
Département de Génie de l'Environnement

**BIOMATERIAUX ET LEURS APPLICATIONS COMME
COAGULANTS/FLOCCULANTS DANS LE TRAITEMENT DES EAUX USEES**

THESE

Présentée pour l'Obtention du
Diplôme de Doctorat en Génie des Procédés
Option : Génie de l'Environnement

PAR

Asma AYAT

Année Universitaire

2021-2022



Université de Constantine 3 Salah Boubnider
Faculté de Génie des Procédés
Département de Génie de l'Environnement

N° de série :

N° d'ordre :

**BIOMATERIAUX ET LEURS APPLICATIONS COMME
COAGULANTS/FLOCCULANTS DANS LE TRAITEMENT DES EAUX USEES**

THESE

Présentée pour l'Obtention du
Diplôme de Doctorat en Génie des Procédés
Option : Génie de l'Environnement

PAR

Asma AYAT

Devant le Jury Composé de :

Mustapha CHIKHI	Présidente	Professeur	Université Constantine 3
Sihem ARRIS	Directrice	Professeur	Université Constantine 3
Naouel OUTILI	Examinatrice	Professeur	Université Constantine 3
Kamel RIDA	Examineur	Professeur	Université de Jijel
Nabila DAAS	Examinatrice	Professeur	Université d'Annaba
Rabah ARHAB	Examineur	Professeur	Université d'O.Bouaghi

Année Universitaire

2021-2022

REMERCIEMENT

Les travaux de recherche qui font l'objet de cette thèse ont été réalisés au Laboratoire d'Ingénierie des Procédés de l'Environnement (LIPE) de l'université Constantine 3-Salah Boubnider.

Je tiens à adresser toute ma gratitude et reconnaissance au **Pr. ARRIS Sihem**. En 2015, j'ai eu l'opportunité d'intégrer son groupe de recherche en biomatériaux pour une maîtrise des années d'un doctorat en LMD. Auprès d'elle, j'ai non seulement eu l'opportunité unique de travailler dans un domaine qui rencontre ma passion. J'ai surtout bénéficié des conseils, de la rigueur, de l'observation, de sa disponibilité permanente, de ses qualités humaines, du sens critique et de l'expérience d'un scientifique de talent. Pour toutes ces raisons, je vous adresse le plus sincère des remerciements.

Au **Pr. Abdesselem Hacene MENIAI**, merci pour votre disponibilité, vos conseils et toute votre bonne volonté, Je voudrais aussi lui exprimer ma très grande reconnaissance pour ses qualités humaines.

Je suis très heureuse et honorée que Monsieur **Mustapha CHIKHI** et Madame **Naouel OUTILI** Professeurs à l'Université Constantine 3-Salah Boubnider, Madame **Nabila DAAS** Professeur à l'Université de Annaba, Monsieur **Kamel RIDHA** Professeur à l'Université de Jijel et Monsieur **Rabah ARHAB** Professeur à l'Université d'Oum El Bouaghi aient accepté de juger ces travaux de recherche. Je les remercie sincèrement de l'intérêt qu'ils ont porté pour examiner ma thèse.

J'adresse tous mes remerciements à Madame **KABOUCHE Zahia** et Monsieur **BELMOKHBI Lotfi** chef de département de Génie des Procédés- Université de Constantine 3-Salah Boubnider, pour ses conseils ses encouragements ainsi qu'aux moyens mis à ma disposition pour la réalisation de ces travaux.

Je tiens aussi à exprimer mes remerciements à mes Professeurs et mes aînés qui ont contribué à ma formation et particulièrement Professeurs **Ouahida LOUAER**, **Rania ZAAMOUCHE**, **Wassila LARKECH** pour ses encouragements, sa disposition, ses conseils précieux et son aide.

Je souhaite également exprimer mes remerciements au personnel technique de la Faculté de Génie des Procédés pour leur collaboration notamment **FATTIT Souheila**, **LAHMER Soufiene** et **CHIKH ZOUAOUI Chahrazed**.

Je remercie enfin tous les collègues et amis qui m'ont soutenue dans le cadre de cette thèse.

TABLE DES MATIERE

LISTE DES FIGURES.....	ix
LISTE DES TABLEAUX.....	xi
LISTE DES ABREVIATIONS.....	xiv
RESUME.....	xvi
INTRODUCTION GENERALE.....	1
CHAPITRE I	
EAUX USEES ET TRAITEMENT	7
1.1 Paramètres de l'eau	7
1.1.1 Paramètres organoleptiques.....	7
1.1.2 Paramètres physiques	7
1.1.3 Paramètres Chimiques.....	8
1.1.4 Paramètres de pollution.....	9
1.1.5 Paramètres indésirables	10
1.1.6 Paramètres de Minéralisation	10
1.1.7 Paramètres Toxiques	10
1.1.8 Paramètres Microbiologiques.....	10
1.2 Les colorants synthétiques	10
1.3 Les colorants et leurs applications	11
1.4 Toxicité des colorants et impacts environnementaux.....	11
1.5 Les lixiviats des centres d'enfouissement des déchets urbains	12
1.6 Présentation du centre d'enfouissement technique de Boughareb classe II d'Elheria	12
1.6.1 Aménagements du CET	14
1.6.2 Communes concernées par l'utilisation du CET d'Ibn Badis	14
1.6.3 Mode d'exploitation du CET.....	16
1.6.4 Quantification des lixiviats.....	17
1.6.5 Dimension des bassins du lagunage	18
1.6.6 Procédé du traitement des lixiviats du CET Boughareb d'Ibn Badis	19
1.7 Processus de lixiviation.....	20
1.7.1 Les mécanismes physico-chimiques	20
1.7.2 Les processus biologiques	20
1.7.3 Facteurs influençant le processus de la lixiviation.....	21
1.7.4 Évolution des déchets.....	22
1.7.5 Types de lixiviats	24
1.8 Les eaux usées urbaines	24
1.9 Stratégies de traitement des eaux usées.....	25

1.10	Techniques conventionnelles des traitements des eaux résiduaires	26
1.10.1	Procédés biologiques.....	27
1.10.2	Procédés physicochimiques.....	27
1.11	Présentation de la station d'épuration d'Ain Beida Ahriche (Ferjioua).....	28
1.11.1	Description des Installations.....	29
1.12	Impact des eaux usées mal traitées sur l'environnement.....	29
1.12.1	Impacts des eaux usées mal traitées sur la santé	30
1.12.2	Objectif du traitement proposé des eaux usées de la STEP de Ferjioua.....	31
CHAPITRE II		
LA COAGULATION ET LA FLOCCULATION		
2.1	Théorie de la double couche.....	32
2.2	Traitement des eaux usées par la coagulation/floculation.....	33
2.3	Les principaux coagulants.....	33
2.3.1	Les coagulants minéraux (métalliques).....	33
2.3.2	Les facteurs influençant la coagulation	35
2.3.3	Les coagulants synthétiques organiques (polyélectrolytes)	35
2.3.4	Coagulants naturels biologiques.....	35
2.4	Les avantages de l'application des biocoagulants dans le traitement des eaux usées	38
2.5	Les flocculants	39
2.5.1	Les flocculants organiques synthétiques (polyélectrolytes).....	39
2.5.2	Flocculants naturels (bio-flocculants).....	40
2.6	Mécanisme de la biocoagulation biofloculation.....	40
2.7	Synthèse bibliographique des recherches réalisées sur l'utilisation des biomatériaux la dernière décennie	43
3.1	Les biomatériaux.....	46
3.1.1	Préparation du cactus poudre	46
3.1.2	Préparation du jus de cactus dilué à 10 %	47
3.1.3	Préparation de la poudre de caroube	48
3.1.4	Préparation du charbon des noyaux dattiers.....	49
3.1.5	Préparation des extraits du cactus	49
3.2	Protocole des procédés de traitement.....	52
3.2.1	La Biocoagulation / Biofloculation	52
3.2.2	La Biosorption.....	53
3.3	Techniques de caractérisation physicochimique	54
3.3.1	Caractérisation physicochimique des effluents	54
3.3.2	Caractérisation physicochimique des biomatériaux	55
3.4	Techniques de caractérisation spectroscopique.....	57

3.4.1	Spectroscopie UV-VIS	57
3.4.2	La spectroscopie d'absorption atomique	58
3.4.3	La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	59
3.4.4	Diffraction des rayons X sur poudre	60
3.4.5	Microscopie électronique à balayage	61
3.4.6	Analyse BET	62
3.5	Caractérisation et analyses bactériologiques	63
3.6	Dosage des protéines des cladodes du cactus par la méthode de BRADFORD.....	63
3.6.1	Extraction des protéines totales.....	63
3.6.2	Dosage des protéines avec le réactif BRADFORD	64
3.7	Les différents types de rejets étudiés.....	64
3.7.1	Rejet 1: Effluent de tannerie synthétique contenant du bleu de méthylène.....	65
3.7.2	Rejet 2: Les lixiviats du CET Bougharb de la commune d'Ibn Badis	66
3.7.3	Rejet 3: Les eaux usées de la station d'épuration urbaine de Ferjioua.....	72
3.8	Optimisation du procédé de la coagulation/floculation par la méthodologie des surfaces de réponse (MSR)	74
3.8.1	Les plans d'expérience	75
3.8.2	Les plans composites centrés	76
3.8.3	Application des plans d'expériences	77

CHAPITRE IV

CARACTERISATION DES BIOMATERIAUX ET DES BOUES GENEREES	82
4.1 Critères de choix des biomatériaux.....	82
4.2 Caractérisation physicochimiques des biomatériaux	83
4.2.1 Détermination du pH charge Zéro pH_{PZC}	83
4.2.2 Identification et dosage des fonctions de surface par la méthode de Boehm.....	84
4.2.3 L'indice iodique	85
4.2.4 L'indice phénol	85
4.2.5 L'indice du bleu de méthylène	87
4.3 Caractérisation spectroscopique.....	88
4.3.1 Analyse structurale par spectroscopie infrarouge du CP.....	88
4.3.2 Analyse structurale par spectroscopie infrarouge de la Caroube	91
4.3.3 Analyse par la diffraction des rayons X du CP	94
4.3.4 Analyse par la diffraction des rayons X du Car	96
4.3.5 Analyse des biomatériaux par microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à une spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS).....	97
4.3.6 L'analyse BET.....	99
4.4 Investigation phytochimiques	99

4.4.1	Rendement de l'extraction des cladodes du cactus	99
4.4.2	Le criblage phytochimique des cladodes du cactus (analyse qualitative)	100
4.4.3	Propriétés biologiques des antioxydants du cactus	101
4.4.4	Les activités biologiques	102
4.5	Caractérisation de la boue générée après traitement du rejet du BM	104
4.5.1	Analyse par spectroscopie infrarouge (IRTF) de la boue du rejet du BM	104
4.6	Caractérisation des boues générées après traitement des eaux usées	106
4.6.1	Analyse structurale par spectroscopie IRTF de la boue des eaux usées.....	106
4.6.2	Analyse morphologique de la boue des eaux usées de la STEP.....	108
4.7	Caractérisation des boues générées après le traitement des lixiviats du CET	109
4.7.1	Analyse structurale par spectroscopie IRTF des boues générées des lixiviats.....	109
4.7.2	Analyse morphologique par le MEB de la boue produite des lixiviats du CET	111

CHAPITRE V

RESULTATS ET DISCUSSION.....	114	
5.1	Evaluation du pouvoir épuratoire du cactus poudre.....	116
5.1.1	Effet de la dose du cactus poudre.....	116
5.1.2	Effet du pH.....	117
5.2	Test de coagulation/floculation avec la poudre de caroube et la poudre du cactus.....	118
5.3	Modélisation de l'élimination du Bleu de méthylène et la DCO par le procédé de la biocoagulation/biofloculation.....	120
5.3.1	Définition du domaine d'étude du traitement du BM	120
5.3.2	Conception du plan CCFC et développement des modèles de régression pour le traitement du rejet du BM par la Car et le CP	121
5.3.3	Analyses statistiques et validation des modèles du traitement du BM.....	124
5.3.4	Analyse graphique.....	126
5.3.5	Optimisation du procédé de traitement du BM par la Car et le CP.....	129
5.4	Analyse du procédé et mécanisme de la biocoagulation/ biofloculation du BM	131
5.4.1	Analyse du procédé	131
5.4.2	Mécanisme du procédé.....	138
5.5	Potentialité du prétraitement des lixiviats par les biomatériaux.....	144
5.6	Modélisation du prétraitement des lixiviats par le CP	145
5.6.1	Définition du domaine d'étude du prétraitement des lixiviats par le CP.....	146
5.6.2	Conception du plan et développement des modèles de régression du prétraitement des lixiviats par le CP.....	146
5.6.3	Analyse statistique et validation des modèles du prétraitement des lixiviats par le CP	149
5.6.4	Optimisation multi-objective du prétraitement des lixiviats par le CP	151
5.7	Modélisation du prétraitement des lixiviats par le CJ	153

5.7.1	Définition du domaine d'étude du prétraitement des lixiviats par le CJ	153
5.7.2	Conception du plan CCFC et développement des modèles de régression du prétraitement des lixiviats par le CJ	153
5.7.3	Analyse statistique et validation des modèles du prétraitement des lixiviats par le CJ	156
5.7.4	Optimisation multi-objective du procédé de prétraitement des lixiviats par le CJ.	158
5.8	Analyse et mécanisme du procédé de la biocoagulation/biofloculation du prétraitement des lixiviats.....	160
5.8.1	Effet de la dose du biocoagulant	164
5.8.2	Effet du pH.....	168
5.9	Mécanisme du prétraitement des lixiviat par la biocoagulation/biofloculation	168
5.10	Caractérisation du surnageant après le prétraitement des lixiviats.....	170
5.10.1	Élimination de la charge polluante organique	170
5.10.2	Élimination des métaux lourds	172
5.10.3	Élimination des micro-organismes pathogènes	173
5.11	Traitement des lixiviats par le procédé hybride	174
5.12	Étude économique du traitement des lixiviats.....	178
5.13	Potentialité du traitement des eaux usées de la STEP par les cladodes du cactus.....	183
5.14	Modélisation du procédé de biocoagulation des eaux usées de la STEP par le CP	184
5.14.1	Définition du domaine d'étude du traitement des eaux usées	184
5.14.2	Conception du plan CCFC et développement des modèles du traitement des eaux usées par le CP	185
5.14.3	Analyse statistique et validation des modèles du traitement des eaux usées de la STEP par le CP.....	186
5.14.4	Optimisation multi-objective du traitement des eaux usées par le CP	188
5.15	Modélisation du procédé de coagulation des eaux usées de la STEP par le CJ	190
5.15.1	Détermination de l'espace expérimental de l'étude	190
5.15.2	Conception de la matrice et développement des modèles du traitement des eaux usées de la STEP par le CJ.....	191
5.15.3	Optimisation multi-objective du traitement des eaux usées par le CJ.....	193
5.16	Analyse et mécanisme du procédé du traitement des eaux usées de la STEP.....	195
5.16.1	Effet de l'interaction entre la dose du coagulant [CP] et le pH sur l'élimination de la turbidité et la DCO	196
5.16.2	Effet du pH.....	197
5.17	Caractérisation des eaux usées de la STEP après le traitement par le CP, CJ et le FeCl ₃	200
5.17.1	Élimination des paramètres de pollution	200
5.17.2	Élimination des microorganismes pathogènes	201
5.17.3	Évaluation économique du procédé	203

CONCLUSION GENERALE	206
BIBLIOGRAPHIE	211
PRODUCTION SCIENTIFIQUE	227

LISTE DES FIGURES

Figure	Page
1. 1	13
1. 2	15
1. 3	17
1. 4	17
1. 5	19
1. 6	20
1. 7	21
1. 8	24
1. 9	26
1. 10	28
2. 1	33
2. 2	36
2. 3	37
2. 4	38
3. 1	46
3. 2	47
3. 3	48
3. 4	48
3. 5	49
3. 6	51
3. 7	53
3. 8	56
3. 9	59
3. 10	59
3. 11	60
3. 12	62
3. 13	62
3. 14	65
3. 15	66
3.16	66
3.17	67
3.18	71
3.19	74
3.20	76
4. 1	83
4. 2	84
4. 3	85
4. 4	86
4. 5	87
4. 6	87
4. 7	88
4. 8	91
4. 9	92
4. 10	93
4. 11	96

4. 12	Diffractogramme du Car.....	96
4. 13	Analyse morphologique du Cactus (CP).	98
4. 14	Analyse morphologique de la caroube (Car).	98
4. 15	IRTF de la boue produite du rejet du BM (caroube/cactus/BM).	104
4. 16	Spectres IRTF du CP avant et après le traitement des eaux de la STEP.	107
4. 17	Structure morphologique du CP avant et après le traitement des eaux usées.....	109
4. 18	Spectres IRTF du CP avant et après le prétraitement des lixivats du CET.	111
4. 19	Examen morphologique du CP avant et après le traitement des lixiviats.....	112
4. 20	Analyse EDS des boues produites des lixiviats.....	112
5. 1	Abattement du bleu de méthylène en fonction de [Cac].....	117
5. 2	Abattement du bleu de méthylène en fonction du pH.....	118
5. 3	Effet de la dose de la caroube sur l'élimination du bleu de méthylène.	119
5. 4	Effet de la dose de la caroube sur l'élimination du bleu de méthylène	119
5. 5	Valeurs prédites et expérimentales de la réduction de [BM] et de la DCO	124
5. 6	Diagrammes des effets principaux (a) et d'interaction (b) du [BM] (%)	127
5. 7	Diagrammes des effets principaux (a) et d'interaction (b) de la DCO (%)	128
5. 8	Optimisation mono-objective du procédé de traitement du BM.....	130
5. 9	Aspect du rejet du BM traité.....	131
5. 10	Graphiques de surface 3D et courbes de niveau pour l'efficacité d'élimination de la [BM] par la Car et le CP.....	135
5. 11	Graphiques de surface 3D (a, c et e) et courbes de niveau (b, d et f) du rendement d'élimination de la DCO.....	138
5. 12	Illustration du mécanisme de floculation avec l'acide polygalacturonique et ses différentes interactions.....	141
5. 13	Présentation du système d'étude	144
5. 14	L'élimination de la turbidité et la DCO en fonction de la dose du coagulation	145
5. 15	Domaine d'étude des variables du prétraitement des lixiviats par le CP.....	146
5. 16	Valeurs prédites et réelles du prétraitement des lixiviats par le CP	148
5. 17	Optimisation graphique du prétraitement des lixiviats par le CP.....	152
5. 18	Valeurs prédites et valeurs réelles des rendements de l'élimination de la turbidité, de la DCO, et des phénols et le volume de boue produite.	153
5. 19	Optimisation multi-objective du prétraitement des lixiviats par le CJ.....	156
5. 20	Optimisation graphique du prétraitement des lixiviats par le CJ.....	159
5. 21	Surface de réponses et contours de l'élimination de la TUR (%),la DCO (%),des phénols (%) etdu volume des boues générées (mL) du prétraitement des lixiviats par le CP.	160
5. 22	Surface de réponses et contours de la TUR (%),la DCO (%),des phénols (%) et du volume des boues (mL) du prétraitement des lixiviats par le CJ.....	162
5. 23	Volume des boues générées par les trois coagulants.	163
5. 24	Volume des boues générées en fonction de la TUR (%) et la DCO (%).	165
5. 25	Volume des boues produites après le prétraitement du lixiviat par le CJ.....	166
5. 26	Variation de l'élimination de la DCO (%) en fonction des phénols (%).	166
5. 27	Élimination de la charge organique par le CP, CJ et le FeCl ₃	168
5. 28	Élimination des métaux lourds par le cactus poudre et le FeCl ₃	171
5. 29	Évaluation bactériologique des lixiviats prétraités par le CP.	172
5. 30	Effet du temps sur la biosorption de la DCO par les NDC, la Car et le CA.	174

Erreur

5. 31	Rendements de sorption de la DCO en fonction du temps de contact.....	175
5. 32	Répartition de la charge éliminée par le procédé hybride.	176
5. 33	Les rejets du traitement des lixiviats par le procédé hybride.....	177
5. 34	Facteurs et réponses choisis.....	178
5. 35	Effet de la dose des coagulants sur le rendement d'élimination de la turbidité....	182
5. 36	Valeurs prédites et valeurs expérimentales des rendements de l'élimination de la turbidité (a) et la DCO (b) par le CP.....	183
5. 37	Optimisation numérique multi-objective du traitement des eaux de la STEP par le CP.	186
5. 38	Optimisation graphique multi-objective du traitement des eaux usées par le CP.	188
5. 39	Valeurs expérimentales vs prédites de la TUR (a) et de la DCO (b).....	189
5. 40	Optimisation numérique et graphique du traitement des eaux usées par le CJ. ..	192
5. 41	Formule chimique de l'acide polygalacturonique.	194
5. 42	Graphiques de surface 3D (a, c) et courbes de niveau (b, d) pour l'efficacité d'élimination de la turbidité et de la DCO (c, d) par le CP.....	198
5. 43	Nuage de points de la DCO (%) par rapport à la TUR (%) : (a) en utilisant le CP, (b) en utilisant le CJ.....	199
5. 44	Optimisation graphique du prétraitement des lixiviats par le CP	199
5. 45	Graphiques de surface 3D et courbes de niveau pour: l'efficacité d'élimination de la turbidité et la DCO en utilisant le CJ.....	200
5. 46	Caractérisation du surnageant des eaux usées après le traitement.....	201
5. 47	Analyse bactériologique des eaux traitées par le CP.....	203

LISTE DES TABLEAUX

Tableau		Page
1. 1	Normes de rejets réglementaires des installations de traitement.	12
1. 2	Fiche technique du CET d'Ibn Badis.....	14
1. 3	Bilan quantitatif journalier des déchets du groupement de Constantine.....	15
1. 4	Quantité prévue des Lixiviats.	18
1. 5	Dimensionnement des bassins de traitement.	18
1. 6	Caractéristiques principales des différents types de lixiviats...	24
1. 7	Fiche technique de la station de Ferjioua.....	28
1. 8	Caractéristiques de l'effluent.	31
2. 1	Phénomènes se produisant durant la coagulation /floculation.	34
2. 2	Mécanismes de coagulation/floculation appliqués au traitement des eaux usées.....	42
3. 1	Caractéristiques des solvants utilisés dans l'extraction du CP	50
3. 2	Procédure expérimentale de la coagulation/floculation.	52
3. 3	Caractéristiques chimiques du Bleu de méthylène.	65
3. 4	L'échantillonnage des lixiviats du CET.....	67
3. 5	Caractérisation physicochimique des lixiviats du CET de Bougharb.....	68
3. 6	Caractérisation chimique des lixivitas du CET de Bougharb.	62
3. 7	Caractérisation des trois lagunes des lixiviats du CET de Bougharb	71
3. 8	Echantillonnage des eaux usées de la STEP de Ferdjioua	72
3. 9	Caractéristiques physicochimiques des eaux de la STEP de Ferjioua.	73
3. 10	Caractéristiques bactériologiques des eaux de la STEP de Ferdjioua	73
3. 11	La table d'ANOVA.....	79
4. 1	Détermination des fonctions de surfaces des biomatériaux.....	84
4. 2	Élucidation structurale IRTF de la poudre des cladodes de cactus (CP).....	89
4. 3	Composition chimique des cladodes du cactus.	90
4. 4	Élucidation structurale FTIR de la poudre de la caroube (Car).....	92
4. 5	Composition chimique élémentaire des cladodes du cactus (CP).	97
4. 6	Composition chimique élémentaire de la caroube (Car).....	98
4. 7	Surface spécifique par BET.....	99
4. 8	Rendement de l'extraction des cladodes du cactus.....	99
4. 9	Phyto-constituants présents dans le cactus.....	100
4. 10	Teneur totale en composés phénoliques et flavonoïdes.....	102
4. 11	Concentration inhibitrice des potentiels antioxydants des extraits du cactus après comparaison avec les antioxydants de référence.....	103
4. 12	Élucidation structurale IRTF de la boue du rejet du BM.	105
4. 13	Élucidation structurale FTIR du CP après le traitement des eaux de la STEP107...	107
4. 14	Élucidation structurale IRTF du CP avant et après le traitement des lixiviats...	110
5. 1	Domaine expérimental du traitement du BM.	121
5. 2	Matrice expérimentale du traitement du du BM.....	122
5. 3	ANOVA des modèles quadratiques du traitement du BM.....	125
5. 4	Test de student pour le traitement du BM.	126
5. 5	Test de confirmation du traitement du rejet du BM par la Car et le CP.	130
5. 6	Norme Algérienne des rejets industriels (textile et tanneries) [135].	131
5. 7	L'efficacité biocoagulante sur la base de concentration protéique.	140
5. 8	Domaine d'étude du prétraitement des lixiviats par le CP.	146
5. 9	Matrice de la conception (CCFC) du prétraitement des lixiviats par le CP.....	145

5. 10	ANOVA des modèles quadratiques du le prétraitement des lixiviats par le CP	149
5. 11	Test de Student des modèles du prétraitement des lixiviats par le CP.	150
5. 12	Test de validation du prétraitement des lixiviats par le CP.	153
5. 13	Domaine expérimental du prétraitement des lixiviats par le CJ.....	154
5. 14	Matrice de la conception expérimentale du prétraitement des lixiviats par le CJ	154
5. 15	ANOVA des modèles quadratiques du prétraitement des lixiviats par le CJ. ...	157
5. 16	Test de student pour le prétraitement des lixiviats avec le CJ.....	158
5. 17	Test de validation des conditions optimales du prétraitement par le CJ.	161
5. 18	Caractéristiques des lixiviats prétraités par le FeCl ₃ , le CP et le CJ.	174
5. 19	Dénombrement des microorganismes dans les lixiviats prétraités par le CP...	175
5. 20	Dénombrement des micro-organismes pathogène des lixiviats traités par adsorption en utilisant le Caroube.	179
5. 21	Étude économique du prétraitement des lixiviats.	181
5. 22	domaine expérimental du traitement des eaux usées par le CP.....	185
5. 23	Matrice de la conception (CCFC) du traitement des eaux usées par le CP. ...	186
5. 24	ANOVA des modèles du traitement des eaux usées par le CP.....	187
5. 25	Test de Student du traitement des eaux usées par le CP.....	188
5. 26	Test de confirmation du traitement des eaux usées de la STEP par le CP.	190
5. 27	Optimisation numérique multi-objective du traitement de STEP par le CP.....	191
5. 28	Espace expérimental du traitement des eaux usées de la STEP par le CJ.....	191
5. 29	Matrice de la conception expérimentale du traitement des eaux usées par le CJ.	192
5. 30	ANOVA des modèles quadratiques du traitement des eaux usées par le CJ. ...	193
5. 31	Test de student pour le traitement des eaux usées par le CJ.	194
5. 32	Test optimal de confirmation du traitement des eaux usées par le CJ.....	195
5. 33	Optimisation numérique de la coagulation des eaux usées par le CJ.....	196
5. 34	Caractéristiques des eaux usées après le traitement par le FeCl ₃ , CP et CJ. ...	203
5. 35	Caractéristiques bactériologiques des eaux usées de la STEP de Ferdjioua. ...	203
5. 36	Estimation des coûts du processus de coagulation / floculation.....	204

LISTE DES ABREVIATIONS

°C	: Degré celsius
ANOVA	: <i>Analyse of Variance</i>
ABTS	: L'acide 2,2'-azino-bis(3-éthylbenzothiazoline-6-sulphonique)
BET	: La théorie Brunauer, Emmett et Teller
BM	: Bleu de méthylène
Cac	: Cactus
Car	: Caroube
CCFC	: Conception composite à face centrée
Cd	: Cadmium
CET	: Centre d'enfouissement technique
CF	: Procédé de coagulation/ floculation
Cl ⁻	: L'ion Chlorure
Cu	: Cuivre
DBO	: Demande biologique en oxygène
DCO	: Demande chimique en oxygène
DDL	: Degré de liberté
DPPH	: Le 2,2-diphényl 1-picrylhydrazyle
DRX	: Diffraction des rayons X
e	: Erreur
EAE	: Extrait d'acetate d'éthyl
EB	: Extrait de n-butanol
EC	: Extrait chloroformique
E-colis	: <i>Escherichia coli</i>
EDS	: Spectroscopie à dispersion d'énergie
Exp	: Valeur expérimentales
Fe	: Fer
FeCl ₃	: Chlorure ferrique
FRX	: Fluorescence des rayons X
F-value	: Test de Fisher ; un ratio de deux écart-types
IRTF	: La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
HCl	: L'acide chlorhydrique
IBM	: Indice de Bleu de Méthylène
I _{iode}	: Indice d'iode
I _{phénol}	: Indice de phénol
IC50	: <i>The half maximal inhibitory concentration</i>
MEB	: Microscopie électronique à balayage
MES	: Matière en suspension
mL	: Millilitre
MSR	: Méthodologie des surfaces de réponse
NaOH	: L'hydroxyde de sodium
N-NH ₄ ⁺	: Azote ammoniacal
N-NO ₃ ⁻	: Nitrites
NTU	: <i>Nephelometric Turbidity Unit</i>
OMS	: Organisation Mondiale de la Santé
O ₂ dissou	: Oxygène dissou

Pb	: Plomb
pH	: Potentiel hydrogène
pH _{pzc}	: pH de zéro charg-e
Préd	: Valeur prédite
PO ₄ ²⁻	: Ortho-phosphate
p-value	: La probabilité pour un modèle statistique
R	: Rendement de l'élimination
R ²	: Coefficient de détermination
R ² _{ajusté}	: Coefficient de détermination ajusté
SCM	: Somme des carrés due au modèle
SCR	: Somme des carrés résiduelle
SCT	: Somme des carrés totale
STEP	: Station d'épuration des eaux usées
t	: Coefficient de Student
T	: Température
TFC	: Total flavonoïdes compound
TPC	: Total phenolic compound
TUR	: Turbidité
Zn	: Zinc
2D	: Diagramme de deux dimensions
3D	: Diagramme de trois dimensions

RESUME

Dans cette recherche, des biomatériaux notamment la poudre de la caroube, les cladodes du figuier barbarie ont été exploités pour le traitement de trois types de rejets; un rejet synthétique modèle du méthylène bleu, des eaux usées municipales prélevées de la station d'épuration de Ferjioua et des lixiviats provenant du centre d'enfouissement technique (CET) Bougharb d'Ibn Badis (El Heria) par le procédé de la coagulation/floculation. Trois objectifs ont été fixés ; évaluer la performance de ces biomatériaux, modéliser les phénomènes de l'élimination de la pollution et déterminer le mécanisme réactionnel mis en enjeu. Pour cette raison, la méthodologie de surface de réponse (MRS) en utilisant le plan composite à face centrales a été employée pour établir des modèles mathématiques et optimiser les variables de fonctionnement du processus de coagulation/floculation qui sont : le dosage du biocoagulant, la dose du biofloculant, le pH initial et la concentration initiale de méthylène bleu (MB) sur le rendement des quatre réponses suivies à savoir; la turbidité (TUR (%)), la demande chimique en oxygène (DCO(%)), les phénols (Phénols(%)) et le volume des boues générées (Boues (mL)) après le traitement.

Les résultats expérimentaux ont révélé que les rendements de la réduction maximale du bleu de méthylène en terme de concentration est de 93.63 % et de DCO est de 74.12 % avec [Car]= 83 mg/L, [Cac]=64 mg/L et un pH 2 à une concentration initiale du colorant de 40 mg/L. Tandis que pour les lixiviats du CET, les cladodes du cactus ont été utilisées comme biocoagulant/biofloculants sous deux états poudre CP et liquide CJ où l'efficacité d'élimination de la turbidité, la DCO et les phénols a dépassé les 93.5 %, 72 % et 64 % respectivement pour [CP]=1.46 g/L et [CJ]=2mL/L) à pH 2, avec des volumes des boues produites de 197 mL pour le CP et 176 mL pour le CJ. Une diminution considérable de la pollution en termes d'orthophosphate, des nitrates et d'ammonium et de la pollution métallique (Fe, Cu, Zn, Pb et Cd) a été observée. Un autre résultat pertinent révélant une élimination totale des microorganismes ; des coliformes totaux, des E. Colis et des anaérobies sulfito-réductrices mettant en évidence l'activité désinfectante de l'extrait des cladodes du cactus. Un procédé hybride biocoagulation/biofloculation couplé à la biosorption permettant d'atteindre les normes de rejet direct de l'effluent dans l'environnement a été proposé. En effet, l'élimination de la DCO a atteint les 92.77 % avec une dose de 10 g/L de caroube comme biosorbant pendant un temps de contact de 5 min.

Le traitement des eaux usées municipales en utilisant les cladodes de figuier barbarie (CP (28.78 mg/L) ou CJ (5.6 mL/L) à pH 10 à conduit à éliminer plus de 98 % de la turbidité et plus de 96.55 % de la DCO.

Le mécanisme de la biocoagulation/biofloculation des biomatériaux a été étudié par un bilan de matière et des analyses physicochimiques et spectroscopiques des biomatériaux et des boues générées après le traitement par spectroscopie IR, diffraction des Rayons-X, MEB, BET, méthode de Boehm, pH_{pzc} , les indices de (méthylène bleu, phénols et iode), ont a révélé la présence des protéines, des polysaccharides, des acides carboxyliques et des polyphénols.

Mots clés : Biomatériaux, coagulation/floculation, eaux usées, Turbidité, DCO, Boues, ANOVA.

ABSTRACT

In this research, biomaterials, in particular carob powder, prickly pear cladodes, were exploited for the treatment of three types of rejects; a model synthetic discharge of blue methylene, municipal wastewater collected from Ferdjioua's plant treatment and leachate from the Bougherb's technical landfill center (TEC) in Ibn Badis (El Heria) by the coagulation process/flocculation. Three objectives have been set; evaluate the performance of these biomaterials, model the phenomena of pollution elimination and determine the reaction mechanism involved. For this reason, the central composite faced design (CCFD) with response surface methodology (RSM) have been employed to establish mathematical models and optimize the operating variables of the coagulation/flocculation process which are: biocoagulant dose, bioflocculant dose, initial pH and initial methylene blue (MB) concentration on the yield of the four responses monitored; turbidity (TUR (%)), chemical oxygen demand (COD (%)), phenols (Phenols (%)) and the volume of sludge generated (Sludge (mL)) after treatment.

The experimental results revealed that maximum reduction yield of methylene blue (93.63%) and COD (74.12%) could be achieved at a biocoagulant dosage (carob powder) of 83 mg / L, bioflocculant dose (cactus cladodes powder) of (64 mg / L) and a pH of 2 at initial concentration of 40 mg / L. While for the leachates of CET, the cactus cladodes were used as biocoagulant/bioflocculants in two states: powder (1.46 g/L) or juice diluted to 10%; 2mL/L) by adjusting the pH to 2, the removal efficiency of turbidity, COD and phenols exceeded 93.5%, 72% and 64% respectively. The volumes of sludge produced were 197 mL for the powder cactus and 176 mL for the liquid cactus. A considerable decrease in pollution charge in terms of orthophosphate, nitrates and ammonium and metal pollution (Fe, Cu, Zn, Pb and Cd) has been observed. Another relevant result revealing a total elimination of microorganisms; total coliforms, E-Colis and sulfitor-reducing agents showing the antibacterial disinfectant activity of the extract of cactus cladodes. A hybrid biocoagulation/bioflocculation/decantation/biosorption to achieve the standards for direct discharge of the effluent into environment has been proposed. In fact, the elimination of COD reached 92.77% with a dose of 10 g/L of carob as a biosorbent for a contact time of 5 min.

The treatment of municipal wastewater using prickly pear cladodes (powder (28.78 mg/L) or juice diluted to 10% (5.6 mL/L) at pH 10 has resulted in the elimination of more than 98% of the turbidity and more than 96.55% of the COD.

The mechanism of biocoagulation/bioflocculation was studied by material balance and physicochemical and spectroscopic analyzes of biomaterials and sludge generated after treatment by IR spectroscopy, X-ray diffraction, X-ray fluorescence, SEM, BET, Boehm method, pH_{pzc}, indices of (methylene blue, phenols and iodine).

Keywords: Biomaterials, coagulation / flocculation, wastewater, Turbidity, COD, Sludge, ANOVA.

المخلص

في هذا البحث، تم استغلال المواد الحيوية، ولا سيما مسحوق الخروب، وأوراق التين الشوكي، لمعالجة ثلاثة أنواع من المياه الملوثة: ماء نموذجي ملوث بالميثيلين الأزرق، ومياه الصرف الصحي التي تم جمعها من محطة معالجة المياه بفرجيوة، والسائل الناتج عن مكب النفايات التقني (CET) عن طريق عملية التخثر/ التلبد.

تم تحديد ثلاثة أهداف: تقييم فعالية هذه المواد الحيوية، ونمذجة ظاهرة القضاء على التلوث، وتحديد آلية التفاعل لهذا السبب، تم استخدام منهجية سطح الاستجابة القائمة على التصميم المركب على الوجه (SRM) لإنشاء نماذج رياضية وتحسين متغيرات التشغيل لعملية التخثر/ التلبد وهي: جرعة المخثر الحيوي، وجرعة الملبد الحيوي، والرقم الهيدروجيني والتركيز الأولي للميثيلين الأزرق (MB) على فعالية الاستجابات الأربعة التي تم رصدها ؛ التعكر (TUR)، طلب الأكسجين الكيميائي (COD) الفينولات وحجم الحمأة المتولدة الحمأة بعد المعالجة.

ولقد أظهرت النتائج التجريبية أنه يمكن تحقيق الحد الأقصى من إزالة الميثيلين الأزرق (93.63%) و COD (74.12%) بجرعة من التخثر الحيوي (مسحوق الخروب) من 83 ملغ / لتر ، جرعة مسحوق الصبار (64 ملغ / لتر) ودرجة حموضة 2 وتركيز أولي للصبغ 40 ملغ / لتر. و بالنسبة لعصارة CET، تم استخدام أوراق الصبار كمخثر حيوي في حالتين: مسحوق (1.46 ملغ / لتر) أو عصير مخفف إلى 10% ؛ 2 مل / لتر) عن طريق ضبط الأس الهيدروجيني إلى 2 ، وتجاوزت فعالية إزالة العكارة، COD والفينولات 93.5% ، 72% و 64% على التوالي. وكانت أحجام الحمأة الناتجة 200 مل لبودرة الصبار و 176 ملغ للصبار السائل. ولوحظ انخفاض كبير في التلوث من حيث الفوسفات والنترات والأمونيوم والمعادن الثقيلة (الحديد ، والنحاس ، والزنك ، والرصاص ، والكاديوم).

ونتيجة أخرى ذات صلة تكشف عن القضاء التام على الكائنات الحية الدقيقة ؛ القولونيات الكلية والحزم وبكتيريا إشريشياكولي وعوامل تقليل البكتيريا المختزلة للكبريت التي تظهر النشاط المطهر المضاد للبكتيريا لمستخلص الصبار. كما تم اقتراح عملية التخثر الحيوي / التلبد الحيوي مقترنة بالامتصاص الحيوي لتحقيق معايير التصريف المباشر للنفايات السائلة في البيئة. وفي الواقع ، لقد وصل التخلص من COD إلى 92.77% بجرعة 10 غ / لتر من الخروب كمادة ماصة حيوية لمدة 5 دقائق.

وأدت معالجة مياه الصرف الصحي، باستخدام أوراق الصبار (مسحوق) (28.78 لغم / لتر) أو العصير المخفف إلى 10% (5.6 مل / لتر) عند الرقم الهيدروجيني 10، إلى التخلص من أكثر من 98% من التعكر وأكثر من 96.55% من COD

ومنه فإن أداء نشاط التخثر الحيوي/ التلبد الحيوي للمواد الحيوية على النفايات السائلة يمكن مقارنته بأداء كلوريد الحديد. بالإضافة إلى ذلك ، تزيل هذه العملية الحيوية أكثر من 65% من معايير التلوث العضوي.

كما تمت دراسة آلية التخثر الحيوي / التلبد الحيوي للمواد الحيوية عن طريق توازن المواد والتحليلات الفيزيائية والكيميائية والطيفية للمواد الحيوية والحمأة الناتجة بعد المعالجة عن طريق التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء، حيود الأشعة السينية، مضان الأشعة السينية ، SEM ، BET ، طريقة Boehm ، pHpzc ، مؤشرات (الميثيلين الأزرق والفينولات والبيود). وتم تحديد جزء التخثر النشط من المواد الحيوية، والذي يتكون من: البروتينات المشحونة التي لديها القدرة على التفاعل الكهروستاتيكي لتحديد مواقع الشحن على الأجزاء لإنتاج كتل محايدة، والبوليفينول، وعديد السكاريد الذي يمتص الجسيمات الغروية، ويخلق جسورا بين الجسيمات بواسطة السكريات التي

تعمل كجسر وتشكل هياكل تشبه الشبكة أثناء العملية.

الكلمات المفتاحية: المواد الحيوية ، التخثر / التلبد ، مياه الصرف الصحي ، التعكر ، COD ، الحمأة ، ANOVA.

INTRODUCTION GENERALE

Depuis la seconde moitié du dix-neuvième siècle l'augmentation exponentielle des activités industrielles a coïncidé avec l'amélioration du bien-être humain. Cette croissance a impacté l'humanité en améliorant son niveau de vie dans plusieurs domaines. Néanmoins, l'utilisation intensive des ressources naturelles comme matières premières, dont certaines se sont fortement appauvries, a créé une pollution de l'environnement dans les étapes de production, de transport et de fin de vie tout en réduisant la qualité de l'eau et de l'atmosphère. C'est pourquoi au cours de ces deux dernières décennies, il y a eu des discussions sur ce qu'un avenir sain et durable pourrait apporter et impliquer [1].

Bien que l'eau couvre 75 % de la planète, moins de 1 % est disponible pour la consommation humaine [2]. La mauvaise gestion de l'exploitation des ressources des eaux, la croissance démographique rapide, le changement climatique, l'urbanisation, l'industrialisation croissante ont conduit à l'introduction massive de produits chimiques toxiques et d'effluents pollués dans les plans d'eau. Le ruissellement agricole et les mauvaises pratiques d'assainissement mettent en péril la qualité et la disponibilité à long terme des eaux potables.

Entre autres, les pays développés sont également confrontés au rejet direct dans des réservoirs d'eau naturels d'effluents industriels saturés de résidus sous forme de produits chimiques toxiques et lourds, très préoccupants en raison de leur persistance et de leur non-biodégradabilité. En fait, de telles actions nuisent non seulement à l'approvisionnement en eau douce et salubre, mais également à la flore et à la faune aquatiques. Les problèmes liés à l'eau, principalement l'épuisement des ressources, devraient s'aggraver durant les deux prochaines décennies [3].

A l'heure présente, plus de deux milliards de personnes dans le monde sont affectées par le stress hydrique et ce nombre devrait encore accroître. Le stress hydrique n'épargne aucun continent et menace la durabilité des ressources naturelles ainsi que la progression sociale et économique [4].

D'après l'OMS (2015), l'insalubrité des eaux potables, ainsi que le manque d'assainissement et d'hygiène, représentent environ 10 % des maladies dans le monde, dont 4 milliards de cas de diarrhée par an, causant 1.8 million de décès, notamment, des enfants, des personnes âgées et des malades chroniques [5]. Au gré des projections moyennes de l'Organisation des Nations Unis, d'ici 2050, la population mondiale augmentera d'environ

2.9 milliards de personnes. Une économie significative d'eau potable est nécessaire. Elle peut être réalisée grâce à la réutilisation des eaux usées, qui, à son tour, implique le développement des matériaux et des méthodes durables, rentables et fiables.

Les effluents municipaux et industriels doivent généralement passer par plusieurs procédés de traitement qualitatifs avant de pouvoir être réutilisés à des fins industrielles, agricoles ou domestiques. Le traitement et la qualité de l'eau sont étroitement liés. Un traitement efficace des eaux usées nécessite une compréhension de la nature des impuretés à éliminer [6].

Plusieurs technologies conventionnelles telles que l'adsorption, les procédés membranaires, la flottation, la coagulation, la floculation, les méthodes biologiques ou électrochimiques, ont été appliquées avec succès dans le traitement de l'eau [7]. Ces technologies n'ont cependant que des performances limitées pour l'élimination des micropolluants. L'avancement des technologies analytiques et l'utilisation accrue et changeante des composés montrent encore des preuves solides de menaces nouvelles et émergentes pour la qualité des eaux purifiées. Le traitement biologique peut ne pas être bien adapté à tous les types d'eaux (eaux usées à faible concentration) où l'efficacité de traitement est relativement faible et la persistance des substances récalcitrantes est bien évidente. Le processus d'épuration biologique dépend fortement de facteurs environnementaux tels que la température, la variation de la composition des aliments, le niveau d'oxygène... etc. [8]. On note également que le procédé de traitement biologique aérobie nécessite une forte consommation d'énergie pour l'aération. Par conséquent, des technologies de traitement plus avancées sont nécessaires [9].

La plupart des procédés conventionnels nécessitent l'introduction des produits chimiques ou des additifs (acides, bases, chlores...etc.). L'ajout de ces substances est assez complexe et nécessite des tests de posologies approfondis car il entraîne également la génération d'un grand volume de boues dangereuses et toxiques nécessitant un traitement supplémentaire. D'autres procédés génèrent des sous-produits nocifs pour l'être humain, les animaux et la vie aquatique (Sous-produits de désinfection « SPD » ; cas de la chloration).

La coagulation et la floculation sont des procédés clés dans la potabilisation des eaux et notamment le traitement des eaux usées, du fait de leur efficacité, leur simplicité, et leurs faibles besoins énergétiques. Elles peuvent être appliquées seules ou en complémentarité avec d'autres techniques.

Classiquement, les coagulants minéraux et les floculants synthétiques sont largement

Introduction générale

utilisés à cette fin, en raison de leur capacité extraordinaire à éliminer la matière colloïdale. Néanmoins, ces derniers sont des additifs minéraux comprenant des sels métalliques tels que le polychlorure d'aluminium et des polymères synthétiques tel que le polyacrylamide. Bien que ces types de coagulants chimiques soient largement appliqués, ils sont de coût un peu élevés et produisent un grand volume de boues non biodégradables nécessitant une manipulation particulière, ils affectent considérablement le pH de l'eau traitée et génèrent des sous-produits toxiques qui sont néfastes pour la santé humaine [10,11]. La quantité résiduelle d'aluminium dans l'eau traitée peut causer la maladie d'Alzheimer [12]. En réponse aux préoccupations mondiales de réduction des effets nocifs des coagulants chimiques, le développement d'agents de traitement des eaux usées avec des caractéristiques spécifiques personnalisées, basés sur des ressources renouvelables et d'origine naturelle, devient le point de mire des futures stratégies de traitement des eaux usées plus durables [13].

De nombreuses recherches ont conclu que les biomatériaux, extraits de micro-organismes d'animaux ou de plantes, peuvent présenter un grand intérêt car ce sont des produits naturels à faible coût, caractérisés par leur comportement respectueux de l'environnement, leur biodégradabilité, leur nature non toxique et leur abondance. Les boues produites par ces biomatériaux sont non seulement inoffensives mais aussi quatre à cinq fois moins volumineuses que les boues chimiques produites par l'alun [14]. Parmi ces biopolymères, le chitosan [15], les graines de *Jatropha curcas* [16], les graines mucilagineuses d'*Ocimum basilicum* [17], et les espèces du figuier de barbarie (*Opuntia Ficus Indica*) après avoir été examinés sont considérés comme les plus prometteurs [18].

Dans ce contexte, la présente thèse qui relève du génie des procédés appliqués à l'environnement a été réalisée. Notre choix s'est orienté vers une plante locale très abondante non encore massivement exploitée présentant des vertus prometteuses à savoir ; les cladodes du figuier de barbarie sous ses deux états solide et liquide.

L'objectif principal de la présente thèse est d'évaluer l'efficacité des cladodes des figuiers de barbaries comme biocoagulant/biofloculant dans le traitement de trois types d'eaux usées considérés comme modèles dans cette étude : une eau usée de tannerie synthétique contenant du bleu de méthylène, des lixiviats réels issus du centre d'enfouissement technique (CET) de Bougharb d'Ibn Badis et des eaux usées municipales de la STEP de Ferjioua Wilaya de Mila.

Au début, nous nous sommes questionnés sur l'apport et les types de contribution que peut apporter cette étude. Nous pensons qu'elle doit apporter trois principaux types de

Introduction générale

contribution.

La première contribution se focalise sur l'applicabilité du procédé de biocoagulation/biofloculation à des rejets très complexes en pollution et à examiner son impact sur le plan socio-économique. La deuxième contribution s'est axée à surmonter les inconvénients de l'utilisation des produits chimiques pour l'élimination des différents polluants récalcitrants. Finalement, le troisième est bien entendu scientifique qui vise à accroître les connaissances sur les mécanismes de la biocoagulation/biofloculation mis en jeu grâce aux données expérimentales obtenues.

Nos objectifs scientifiques sont de répondre aux cinq verrous scientifiques listés par ordre d'importance :

- Appliquer et apprécier le traitement des cladodes du figuier de barbarie sur trois types de rejets modèles à savoir : Un rejet synthétique de tannerie (Bleu de méthylène), un rejet de lixiviats réels du CET de Bougharb de la commune d'Ibn Badis, et un rejet d'eaux usées de la STEP de Ferdjioua),

- Évaluer le traitement avec les cladodes du figuier de barbarie en le comparant avec les matériaux conventionnels $FeCl_3$,

- Optimiser et modéliser le procédé de biocoagulation/biofloculation, en considérant la demande chimique en oxygène, les phénols, la turbidité, et évidemment le volume des boues produites comme réponses et le pH et la dose du biocoagulant comme variables,

- Vérifier la combinaison de la méthodologie des surfaces de réponse et la conception composite à face centrale (CCFC) en tant qu'une approche efficace et puissante pour la modélisation du procédé de la biocoagulation/biofloculation,

- Evaluer l'élimination de la pollution métallique en termes de Fe, Cu, Zn, Pb et Cd et la pollution organique en termes de DCO, DBO, phénols, nitrates, ammonium, et ortho-phosphate au cours du traitement,

- Étudier le probable effet antibactérien des cladodes du figuier de barbarie à travers une étude bactériologique avant et après le traitement de l'effluent étudié,

- Des investigations de caractérisation des boues générées après traitement de chaque rejet ont été poussées pour suivre la trajectoire finale (le dépôt final) de la pollution dissoute ou en suspension en vue de saisir les phénomènes mis en jeu.

- Une caractérisation des biomatériaux a été nécessaire afin d'essayer d'identifier les mécanismes et les molécules entrants en jeu,

- Au cours de cette recherche, le respect du cadre législatif définissant les valeurs

Introduction générale

limites des rejets liquides industriels et des eaux usées de STEP a été imposé.

Plus précisément, la thèse est organisée et présentée comme suit :

➤ Le chapitre I examine minutieusement des connaissances courantes sur les différents polluants (colorants, lixiviats, eaux usées urbaines), leurs impacts sur l'environnement et la santé humaine, la présentation des sites du centre d'enfouissement technique et la station d'épuration, y compris leurs caractéristiques techniques et le mode de fonctionnement de chaque site. Différents procédés de traitement des eaux usées ont été aussi présentés.

➤ Au chapitre II, une revue de littérature a été abordée sur le procédé de la coagulation et la floculation, ses mécanismes, les coagulants conventionnels couramment utilisés et une revue bibliographique sur les études récentes concernant l'utilisation des biomatériaux comme des biocoagulants/ biofloculants.

➤ Le chapitre III décrit le matériel, les biomatériaux mis en œuvre pour la réalisation des manipulations, les méthodologies expérimentales adoptées au cours de cette recherche, les caractéristiques physicochimiques et bactériologiques des rejets choisis ainsi que les principes des techniques d'analyses et de caractérisation.

➤ Le chapitre IV est axé sur la caractérisation des biomatériaux bruts exploités, ainsi que les boues générées après le traitement, ceci dans le but de s'éclaircir sur les processus ayant lieu.

➤ Le chapitre V est réservé à l'exposition de l'ensemble des résultats obtenus, il est subdivisé en trois grandes parties :

La première partie est focalisée sur une modélisation du processus de la décoloration d'un rejet synthétique chargé en bleu de méthylène.

La deuxième partie concerne les résultats du traitement des lixiviats du CET de Bouharb. Les modèles mathématiques obtenus et les mécanismes prédominants de l'élimination des paramètres de pollution ont été discutés.

La troisième partie est consacrée à l'application et la modélisation du procédé de biocoagulation/biofloculation aux eaux usées issues de la station d'épuration de Ferdjioua.

➤ A la fin du manuscrit, une conclusion générale avec quelques perspectives sont présentées.

Organigramme de la thèse

Introduction générale



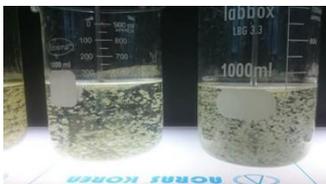
Introduction à la motivation de la recherche et aux objectifs d'étude pour cette thèse.

Chapitre I : Eau usées et traitement



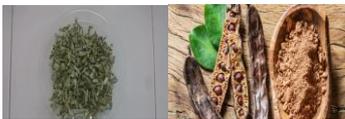
Différentes eaux usées et traitements conventionnels, présentation de la station de traitement des eaux municipales de Ferjioua, et le centre d'enfouissement technique de Ibn Badis sont élaboré dans ce chapitre.

Chapitre II : La coagulation et la floculation



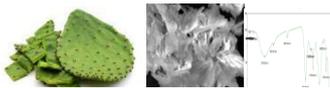
Cette thèse se concentre sur l'application des biomatériaux respectueux de l'environnement dans le traitement des eaux usées et des lixiviats par la coagulation et la floculation. Un aperçu des concepts et stratégies déjà décrits dans la littérature, qui entrent dans le cadre de cette recherche est discuté ici.

Chapitre III. Matériels et méthodes



Les effluents étudiés, le dispositif expérimental mis au point et les analyses effectuées pour la concrétisation de cette thèse sont présentés ici.

Chapitre IV. Caractérisation des biomatériaux



Une caractérisation des biomatériaux exploités et l'identification du principe actif.

Chapitre V. Application des biomatériaux comme des bio coagulants/ bio floculants



L'application des biomatériaux à base de plante en tant que coagulant/floculant pour traiter de véritables effluents (colorant, lixiviat, eaux usées de STEP) est présentée. Leurs performances ont été étudiées en termes d'élimination de la turbidité et de la demande chimique en oxygène. La modélisation des phénomènes émergents a été évoquée par l'approche des surfaces de réponse.

Conclusion générale



Une conclusion et des perspectives générales viendront clore ce manuscrit.

CHAPITRE I

EAUX USEES ET TRAITEMENT

Introduction

La quantité des eaux usées générées, et sa globale charge polluante, sont en accroissement exponentielle dans le globe terrestre et le traitement des eaux résiduaires est devenu une préoccupation majeure. Les différents types des eaux usées impliquées dans cette étude ont été présentés dans ce chapitre. Ainsi quelques méthodes de traitement des eaux usées ont été soulignées. Notre travail de thèse intéresse au traitement de trois types de rejets liquides à savoir les eaux chargées en colorant exemple d'une eau usée industrielle de l'industrie textile, une eau usée urbaine et les lixiviats d'un centre d'enfouissement technique, donc une présentation élaborée sur les colorants, sur la STEP de Ferdjioua et sur le centre d'enfouissement technique Bougherb d'Ibn Badis, dont nous avons prélevé nos échantillons, a fait l'objet principal de ce chapitre.

1.1 Paramètres de l'eau

1.1.1 Paramètres organoleptiques

- **Couleur :** La couleur peut être d'origine minérale ou organique. Les éléments minéraux susceptibles de colorer l'eau sont le fer (teinte rougeâtre) et le manganèse (teinte noirâtre). Les substances organiques comme les substances humiques, les algues et la décomposition des végétaux peuvent donner une coloration à l'eau.
- **Odeur et Saveur :** Une mauvaise saveur peut être le résultat d'une croissance de micro-organismes occasionnels et d'une contamination de substances organochlorées, toute odeur est signe de pollution ou de présence de matières organiques en décomposition.

1.1.2 Paramètres physiques

- **Température :** La température a une grande importance dans l'étude et la surveillance des eaux qu'elles soient souterraines ou superficielles. Une température supérieure à 15°C peut provoquer un risque de développement d'algues et de micro-organismes source d'odeurs désagréables et des goûts. Par contre une température inférieure à 10°C ralentit les réactions chimiques dans les différents processus de traitement des eaux [19].

- **Potentiel d'hydrogène (pH) :** Le pH d'une eau légèrement acide est compris entre 6.5 et 7 ; et celui d'une eau légèrement alcaline est entre 7.2 et 8.3. Il faut cependant noter qu'une eau, dont le pH est de 7, peut être offensive si l'alcalinité et la dureté sont faibles.
- **Turbidité :** La turbidité d'une eau traduit la présence des particules en suspension notamment colloïdales ; argiles, limons, grains de silice, matières organiques, ... etc. Lorsque cette teneur est élevée, l'eau se trouble et forme d'importants dépôts dans les tuyauteries et les réservoirs. Une eau claire possède une turbidité de 5 NTU (Nephelometric Turbidity Unit).
- **Conductivité :** La conductivité électrique est l'aptitude d'un matériau à laisser les charges électriques se déplacé librement, autrement dit à permis le passage du courant électrique. Elle est proportionnelle à la minéralisation de l'eau ; plus l'eau est riche en sels minéraux ionisés, plus la conductivité est élevée, elle est également fonction de la température de l'eau, son unité est le Siemens par mètre (S/m) [20].

1.1.3 Paramètres Chimiques

- **Salinité :** La salinité mesure la concentration d'une eau en sels dissous (par exemple chlorure de sodium et de magnésium, sulfate de magnésium) à travers la conductivité électrique de cette eau.
- **Dureté :** L'eau naturelle, est riche en oxygène et en oxyde de carbone, a un important pouvoir dissolvant avec les minéraux tel la calcite, le gypse et la dolomite. La dureté totale est le résultat de la sommation de la dureté magnésienne 20 % et la dureté calcique 80%. La dureté est exprimée en degrés français (°F).
- **Alcalinité :** L'alcalinité est le facteur le plus important de contrôle de l'agressivité de l'eau et de son pouvoir incrustant, c'est la teneur de l'eau en alcali (OH^-), en bicarbonate (HCO_3^-), en carbonate (CO_3^{2-}) et L'alcalinité de l'eau est acceptable entre 30 et 500 mg/L de CaCO_3 et bonne entre 100 et 200 mg/L de CaCO_3 .
- **Oxygène Dissous (OD) :** L'existence d'oxygène dans l'eau indispensable pour assumer la survie des êtres vivants aérobies par le phénomène de respiration, L'oxygène de l'eau indispensable pour assurer le processus d'oxydation des matières organiques, cette dernière fait appauvrir l'eau en oxygène.
- **Matière En Suspension (MES) :** Ce sont des particules solides très fines et généralement visibles à l'œil nu ; théoriquement, elles ne sont ni solubles, ni à l'état colloïdale, elles déterminent la turbidité de l'eau, elles limitent la pénétration de la lumière

dans l'eau, diminuent la teneur en oxygène dissous et nuisent au développement de la vie aquatique.

- **Résidu Sec (Rs) :** Le résidu sec calculé après l'évaporation d'un litre d'eau à une température de 180°C représenté par les éléments minéraux recueillis [21].
- **Demande Biochimique en Oxygène (DBO₅) :** La DBO₅ exprime la quantité d'oxygène nécessaire à la dégradation des matières organiques, par le biais des microorganismes dans des conditions données et sur une période fixée à cinq jours.
- **Demande Chimique en Oxygène (DCO) :** La DCO permet de mesurer la majeure partie de la matière organique biodégradable et peu dégradable. Le rapport DCO/DBO₅ permet d'évaluer le caractère biodégradable de la matière organique.
- **Matière Organique (MO) :** Les matières vivantes, morte ou déjections d'organismes vivant retrouvés dans l'eau et la partie non décomposé de la pollution organique est considérée comme matière organique présente naturellement avec de faible concentration s'il y a pollution provenant de rejets d'eaux usées domestiques mal épurés, d'effluents agricoles...etc. on retrouve la matière soit sous forme dissoute soit sous forme particulaire visible. La charge de pollution organique est calculée par des techniques normalisées.
- **Carbone Organique Total (COT) :** Pour quantifier la matière organique dans l'eau soit on mesure le carbone organique total (COT) qui est une concentration en mg /L, pour une eau de surface elle varie de 2 à 10 mg/L ; On parle parfois de carbone organique dissous COD.
- **Absorbance UV à 254 nm (UV 254) :** L'absorbance UV à 254 nm reliée à la matière organique naturelle de nature hydrophobe (substances humiques) [22].

1.1.4 Paramètres de pollution

- **Nitrates (NO₃⁻) :** Les nitrates proviennent de la nitrification de l'azote organique (contamination par la matière organique ou les engrais nitriques). Des teneurs élevées en nitrates font courir un risque pour la santé humaine et animale.
- **Nitrites (NO₂⁻) :** Les nitrites proviennent soit d'une oxydation incomplète de l'ammoniaque soit d'une réduction des nitrates sous l'influence de l'action dénitrification.
- **Phosphore (P) :** La présence de phosphore dans les eaux de surface entraîne un développement important des algues qui est caractérisé par le phénomène d'eutrophisation (prolifération d'algues vertes microscopiques).
- **Ammonium (NH₄⁺) :** Il provient de la dégradation de la matière organique [23].

1.1.5 Paramètres indésirables

Parmi ces paramètres, on peut citer : le fer, le zinc, le manganèse, le fluor, et l'aluminium.

1.1.6 Paramètres de Minéralisation

Les chlorures (Cl^-), les sulfates (SO_4^{2-}), le magnésium (Mg^{2+}), le calcium (Ca^{2+}) et le potassium (K^+) sont considérés comme des paramètres de minéralisation.

1.1.7 Paramètres Toxiques

Ils sont particulièrement représentés par les métaux lourds : plomb (Pb^{2+}), nickel (Ni^{2+}), cuivre (Cu^{2+}), mercure (Hg^{2+}), chrome (Cr^{3+}), cadmium (Cd^{2+}), arsenic (As^{3+}) et par les cyanures (CN^-) [24].

1.1.8 Paramètres Microbiologiques

- **Coliformes totaux** : La décomposition de végétaux fait apparaître ces coliformes dans l'eau de ce fait leur présence n'est pas synonyme d'une pollution d'origine fécale.
- **Coliformes fécaux** : Les coliformes fécaux leur présence témoigne d'une pollution récente d'origine fécale et la contamination fait près de la source d'eau parce que les coliformes fécaux se développent à 37 degrés Celsius dans les intestines et l'organisme indicateur est Escherichia Coli (E. Coli).
- **Streptocoques fécaux** : Les streptocoques fécaux (SF) si on les retrouve on confirme que la pollution est d'origine fécale même si on ne trouve pas de coliformes fécaux, ces streptocoques fécaux survivent longtemps dans les eaux ce qui signifie que l'origine de la pollution peut être lointaine [25].

1.2 Les colorants synthétiques

Un colorant est un composé organique synthétisé possédant deux propriétés spécifiques indépendantes, la couleur et l'aptitude à être fixée sur un textile ou autre. Il possède des groupements qui lui assimilent la couleur : nommés chromophores et des groupements qui adoptent sa fixation : auxochromes. Plus de 800 000 tonnes d'environ 10 000 sortes de couleurs sont livrées chaque année dans le monde [26].

La classification des colorants repose sur la structure chimique des groupements chromophore et sur les méthodes de fixation sur divers substrats (le papier, les matières plastiques, le cuir et la fibre textile etc....) et de la couleur qui appartient aux groupements auxochromes.

1.3 Les colorants et leurs applications

Un large éventail d'industries telles que le papier, le cuir, les plastiques, les cosmétiques, l'alimentation, l'imprimerie et les industries pharmaceutiques appliquent des colorants pour leurs processus de coloration, mais de loin l'industrie dominante utilisée est l'industrie textile. Le processus de teinture est le concept permettant de lier les molécules de colorant de manière covalente aux molécules de fibres, mais l'épuisement incomplet des colorants sur les fibres textiles est devenu un problème majeur [27]. De plus, l'industrie textile est avérée la plus gourmande en eau qui produit un volume élevé d'eaux usées (de 200 à 400 L d'eaux usées par kg de produit fini). Par la suite, les procédés tels que la teinture des fibres et le lavage libèrent des effluents qui contiennent des quantités importantes de tensioactifs, d'agents de fixation, d'agents d'oxydation, de composés chlorés récalcitrants, d'agents de dispersion, d'agents de lissage, de colorants organiques (de 10% à 15% du colorant total utilisé dans le procédé), d'additifs, de fines particules d'amidon et de certains sels [28,29].

1.4 Toxicité des colorants et impacts environnementaux

Les colorants sont l'un des contaminants les plus courants dans l'eau. Dans le monde entier, ces effluents industriels sont généralement rejetés en quantités importantes dans les fleuves ou sur les terres adjacentes [30]. En raison de leurs origine synthétique et de leurs structure moléculaire aromatique complexe, les colorants sont difficiles à biodégrader lorsqu'ils sont rejetés dans l'environnement, et leur dégradation incomplète produit souvent des composés toxiques et créent des problèmes toxicologiques et écotoxicologiques [31]. Outre leurs effets cancérigènes, mutagènes et toxiques pour l'homme et l'animal, le rejet direct des effluents colorés dans l'environnement provoque fréquemment les plans d'eau colorés, entraînant une toxicité chronique et aiguë. La capacité de ré oxygénation des eaux réceptrices pourrait être limitée par l'effluent non traité, qui pourrait également couper la lumière du soleil qui à son tour perturbe les activités photosynthétiques dans le système aquatique. Par conséquent, les agences de protection de l'environnement considèrent qu'il est obligatoire de traiter les effluents des bains de teinture avant de les rejeter dans les systèmes aquatiques environnants ou de planifier leur réutilisation [32]. L'OMS a fixé les limites de sécurité de rejet d'effluents de tannerie dans l'environnement [33].

Tableau 1. 1 : Normes de rejets réglementaires des installations de traitement.

Paramètre	Norme OMS [33]	Norme algérienne [34]
Température (°C)	15	30 °C
pH	6.5 à 8.5	6.5 à 8.5
DCO (mg/L)	80	250
DBO ₅ (mg/L)	25	150
MES (mg/L)	25	/
Ammoniaque	1.5	/
Conductivité électrique (µs/cm)	500	/

1.5 Les lixiviats des centres d'enfouissement des déchets urbains

Les Centres d'Enfouissement Technique sont conçus pour stocker les déchets en minimisant les risques de pollution ou contamination de l'environnement. Les « décharges » sont devenues contrôlées faisant l'objet d'une gestion de plus en plus technique. Les sites présentent des configurations variables, le plus souvent en remblai et en tumulus. En Algérie, comme partout ailleurs, on distingue trois classes de CET en fonction du type de déchets accepté en enfouissement, à savoir : Classe I (déchets spéciaux), Classe II (déchets ménagers et assimilés) et class III (déchets inertes).

Le lixiviat est un sous-produit liquide dérivé des déchets solides municipaux en raison de leurs changements physiques, chimiques et biologiques. Ce dernier se forme dans les décharges, les usines d'incinération, les usines de compostage et les stations de transfert, avec une résistance (récalcitrance) et une toxicité élevée. Selon une définition législative : « le lixiviat est tout liquide filtrant par percolation des déchets mis en décharge et s'écoulant d'une décharge ou contenu dans celle-ci ». Il contient généralement divers polluants organiques toxiques, des métaux lourds, des composés d'azote ammoniacal et d'autres composants. Les lixiviats sont beaucoup plus complexes que les eaux usées domestiques [35].

1.6 Présentation du centre d'enfouissement technique de Boughareb classe II d'Elheria

Le Centre d'enfouissement technique (CET) doit, conformément à la loi 01/12 du 12 décembre 2001 relative à la gestion, le contrôle et l'élimination des déchets, remplacer la "décharge publique" dans son acception classique et ce, dans le but de préserver l'environnement. Sa date d'ouverture était en Mars 2010.

Le site du CET pour le Groupement de Constantine est situé au Nord-Est de l'ancienne décharge sauvage au lieu-dit Boughareb à 05 Km à l'Est de la Commune de Ben badis (El Haria) qui est à vocation agropastorale (qui se livre à l'agriculture et à l'élevage). Il est éloigné de la Ville de Constantine d'environ 40 km (figure (1.1)).

Ce site de 78 ha situé au terrain présentant sur une partie des affleurements rocheux. La pente varie entre 3 et 10%. L'accès au site s'effectue à partir du Chemin de Wilaya N°111 menant vers Constantine. Même si la configuration de ce site, légèrement accidenté et présentant quelques difficultés quant à son aménagement, ainsi que son éloignement relatif des principales zones de collecte constituent des critères peu favorables, le choix s'est imposé à cause de la rareté des terrains dans les environs immédiats de la principale ville du groupement (tableau (1.2)).



Figure 1. 1 : CET Boughareb de la Commune Ibn Badis, Constantine (Google Earth, 2021).

Tableau 1. 2 : Fiche technique du CET d'Ibn Badis.

Superficie du CET	78 Ha
Superficie de la zone d'activité	41 Ha
Nombre de casiers prévus	10 Casiers
Durée de vie du CET	30 ans
Caractéristiques du casier exploité	
Superficie du 1 ^{er} casier	3 Ha
Volume du casier	200.000 m ³
Quantité journalière des déchets	700 Tonnes/jour
Nombre de lagune	03
Volume de lagune	6 000m ³

1.6.1 Aménagements du CET

Le CET est composé par les éléments suivants

La zone d'accueil : Comprenant à l'entrée un poste de contrôle et un pont bascule pour le pesage des camions entrant, un bâtiment administratif, un parking pour véhicule, un garage pour engins et maintenance, et des installations sanitaires, d'hygiène et de sécurité (WC, vestiaires, réserve d'eau, etc).

Zone de service : Lieu d'enfouissement délimitée en casier qui est aménagé de telle sorte à faciliter le drainage des lixiviats vers la partie inférieure du site. Les accès aux zones d'exploitation sont réalisés en bitume et les pistes intérieures menant au casier en matériaux sont bien compactées.

Une installation de récupération et de traitement des lixiviats : Conduites, drains, trois bassins de lagunage.

Des équipements d'exploitations : Matériel roulant, équipement de maintenance et de bureaux, etc.

Le terrain est entièrement clôturé en dur avec un portail d'entrée (7 m) permettant le passage de deux camions gros tonnage (7 m).

1.6.2 Communes concernées par l'utilisation du CET d'Ibn Badis

Les trois communes concernées par l'utilisation de ce CET sont : Constantine, El Khroub et Ain Smara. Les deux autres communes à savoir Didouche Mourad et Hamma Bouziane, disposent de décharges publiques communales non contrôlées (tableau (1.3)). La création de nouvelles décharges plus appropriées s'avère nécessaire pour ces deux dernières communes ou à défaut prévoir une station de transfert pour chaque commune.

Dans ce qui suit nous donnons la quantité et la composition des déchets engendrés au niveau des communes concernées par le CET de Boughareb.

Tableau 1. 3 : Bilan quantitatif journalier des déchets du groupement de Constantine.

Commune	Ordures ménagères (t)	Déchets inertes (t)	Déchets hospitaliers	
			Aseptiques (t)	Septique (t)
Constantine	250	50	1.3	0.7
El khroub	21	7	0.4	0.1
Hamma Bouziane	48	4.8	0.1	0.07
Didouche Mourad	18.5	1.8	0.5	0.35
Ain Smara	12.5	1.2	0.4	0.05
Total	350	64.8	2.7	1.27
Mode d'élimination envisageable	Enfouissement	Enfouissement et recyclage	Enfouissement	Incinération

La constitution des ordures ménagères en poids pour chaque commune est représentée ci-dessous :

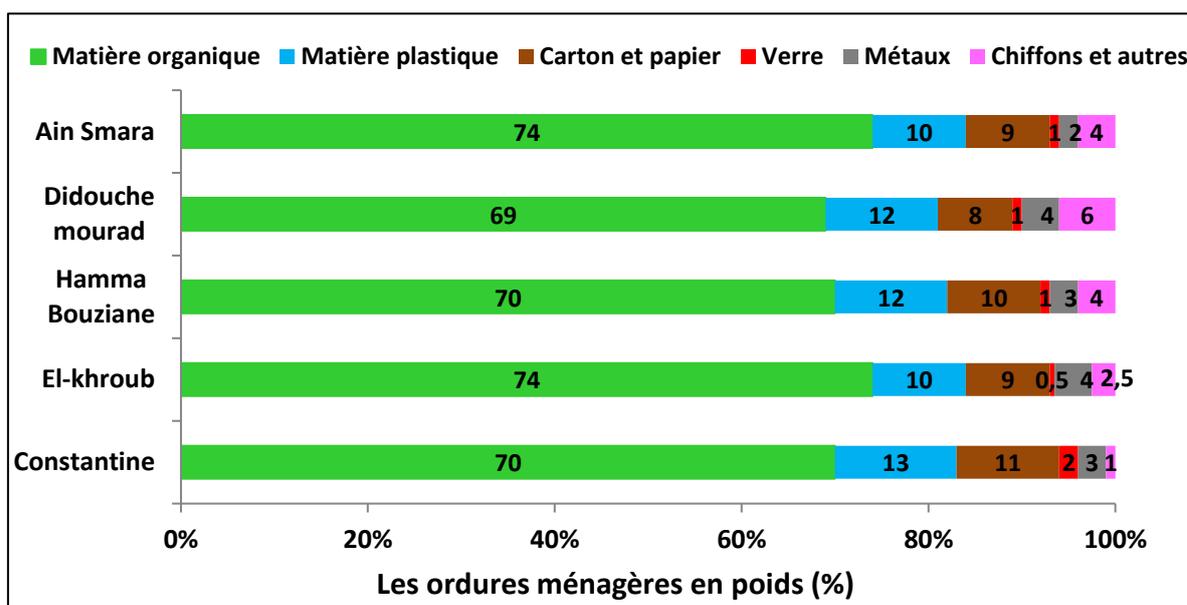


Figure 1. 2 : Composition des déchets de différentes communes.

En effet, la composition des déchets est très hétérogène, dynamique et influencée par des facteurs sociogéographiques. Les pays en développement à faible revenu avec une plus grande population comme la ville de Constantine, génèrent plus de nourriture ou de déchets organiques (figure (1.2)). Il n'y a pas de différence pour les autres communes. Les déchets organiques représentent plus de 70 % du total des déchets solides municipaux,

tandis que les matières recyclables occupent une bien plus petite partie du flux de déchets comme le papier, le plastique, le verre et le métal (moins de 15 %).

1.6.3 Mode d'exploitation du CET

Les aménagements du centre d'enfouissement technique portent essentiellement sur la réalisation de casiers étanches permettant un remplissage graduel de ces derniers selon un schéma déterminé par un cahier définissant le mode d'exploitation ainsi que les mesures de préserver l'environnement.

L'enfouissement est effectué dans les casiers préalablement imperméabilisés par une géo-membrane en PVC recouverte de géotextile de protection contre le poinçonnement. (Cette couche étanche pourra être remplacée par une membrane géo synthétique benthonique constituée d'une couche de bentonite en « sandwich » entre deux films de feutre ou géotextile synthétique).

Un drainage des gaz et des eaux par tranchées drainantes prise en « sandwich » entre le géotextile et la géo membrane.

La géo membrane est protégée par le feutre géotextile qui la protège contre les perforations au moment d'enfouissement des ordures et le passage des engins.

- ✿ Protection de la membrane par feutre 200, 300 et 400 g/m², suivant le type de terrain.
- ✿ Les couches étanches sont thermos soudées.

Les ordures sont disposées en couches d'épaisseur moyenne de 0.80 m uniformément étalées en utilisant des engins épandeurs, tassées par un compacteur à pied de moutons ou à lames, puis recouvertes d'un matériau (terre ou autre) sur une épaisseur de 15 cm (figure (1.3)).

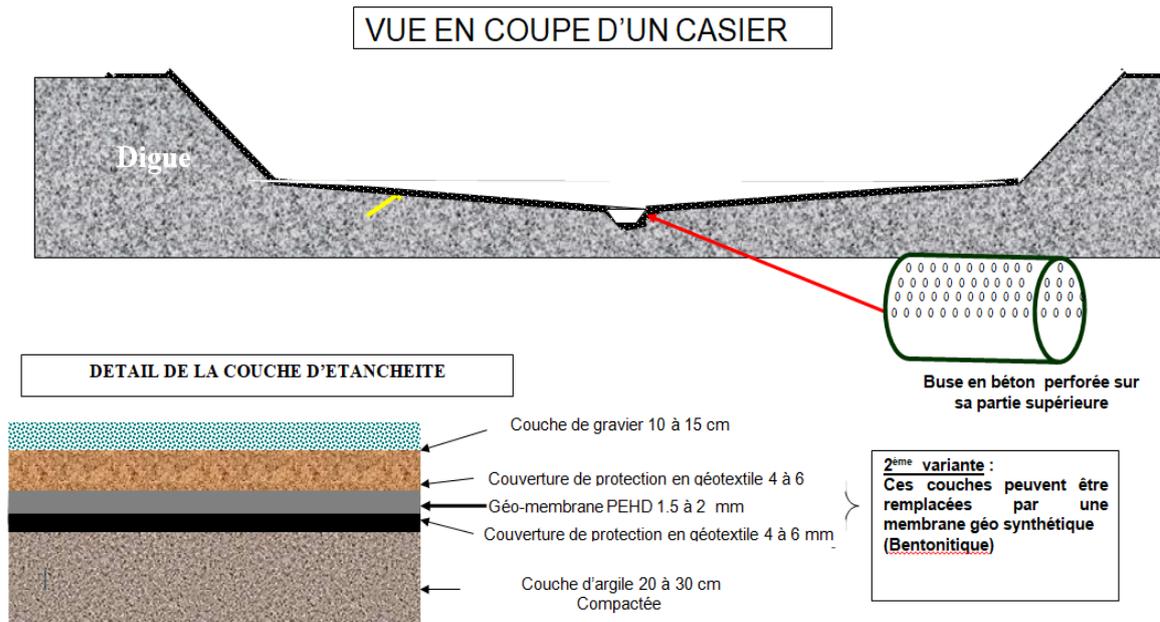


Figure 1. 3 : Schéma d'imperméabilité artificielle.

Le dégazage est effectué à l'aide de torchères mises en place à l'intérieur de buses en béton perforées. La distance entre les torchères est de 40 m à 50 m. Leur mise en place est effectuée lors du remplissage du casier (figure (1.4)).

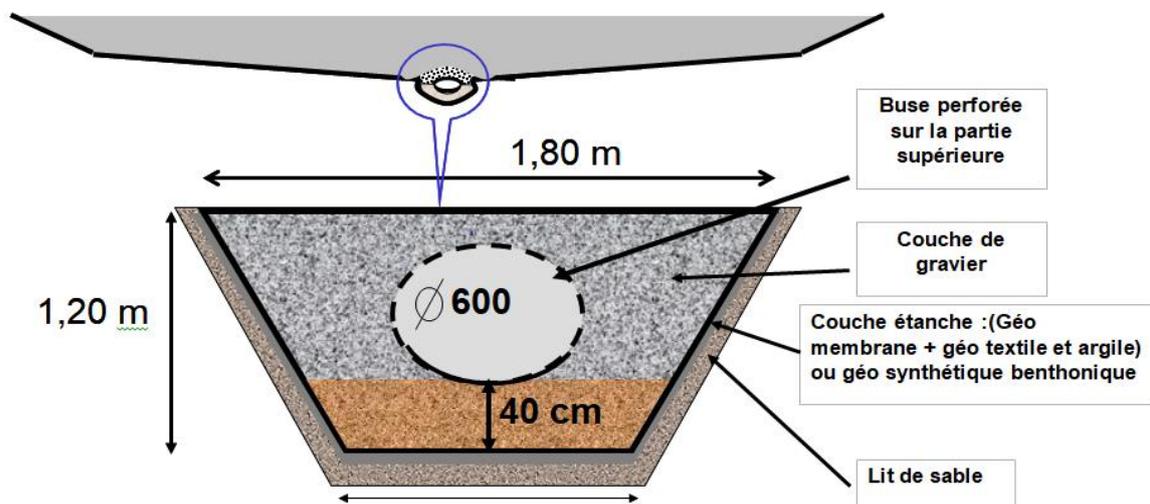


Figure 1. 4 : Schéma de drainage d'un casier.

1.6.4 Quantification des lixiviats

La détermination des volumes de lixiviats générés s'effectue par un bilan hydrique en considérant le mode d'exploitation et les conditions naturelles (tableau (1.4)).

Tableau 1. 4 : Quantité prévue des Lixiviats.

Quantité totale d'eau de pluies (ruissellement), soit $Q_r = Q_{pj} \times S \times (1 - T_{ev})$ $Q_r = 100 \text{ m}^3/\text{j}$		
Hypothèses Considérées	Nombre probable de jours de pluie	150 j
	Pluviométrie moyenne journalière	$Q_{pj} = 4 \text{ mm}/\text{j}$
	Superficie de drainage	$S = 5 \text{ ha}$
	Taux d'évaporation	$T_{ev} = 50 \%$
Quantité de lixiviat apporté par les déchets, soit $Q_l = V_d * T_h$ $Q_l = 86 \text{ m}^3/\text{j} \sim 100 \text{ m}^3/\text{j}$		
Hypothèses considérées	Tonnage annuel moyen (sur 20 ans)	$V_d = 157000 \text{ m}^3/\text{an}$ soit 430 t/j
	Taux d'humidité des ordures ménagères	$T_h = 20 \%$
Quantité totale d'eau usée (lixiviats) à épurer, soit $Q_t = Q_r + Q_l$ $Q_t = 200 \text{ m}^3/\text{j}$		

1.6.5 Dimension des bassins du lagunage

Les dimensions des trois bassins de traitement sont regroupées dans le tableau (1.5) en proposant un temps de séjour moyen de 10 jours.

Tableau 1. 5 : Dimensionnement des bassins de traitement.

Temps de séjour moyen du traitement	10 jours
la superficie de chacun des bassins primaires	1300 m ²
Les dimensions du bassin primaires et secondaire	40m * 40m * 1.5 m = 3600 m³
Les dimensions du 3 ^{ième} bassin	20 m * 20 m * 2 m = 800 m³
La superficie totale : 2 x (40x40) + 400 = 3600 m ²	3600 m² soit environ 0,4 ha

Un by-pass placé en amont des lagunes permettra de diriger les eaux de pluie lors d'averses exceptionnelles directement sur le bassin de stockage ou vers l'exutoire naturel. Le troisième bassin servira à l'irrigation des espaces verts intérieurs, l'arrosage des pistes d'accès et la lutter contre les incendies. L'eau doit néanmoins être sujette à analyses périodiques si on envisage son utilisation en agriculture (figure (1.5)).

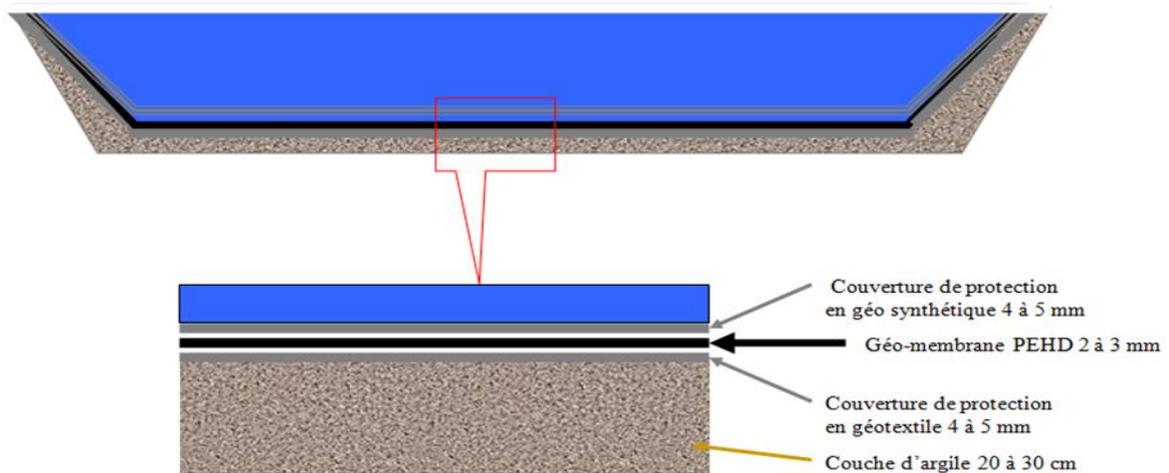
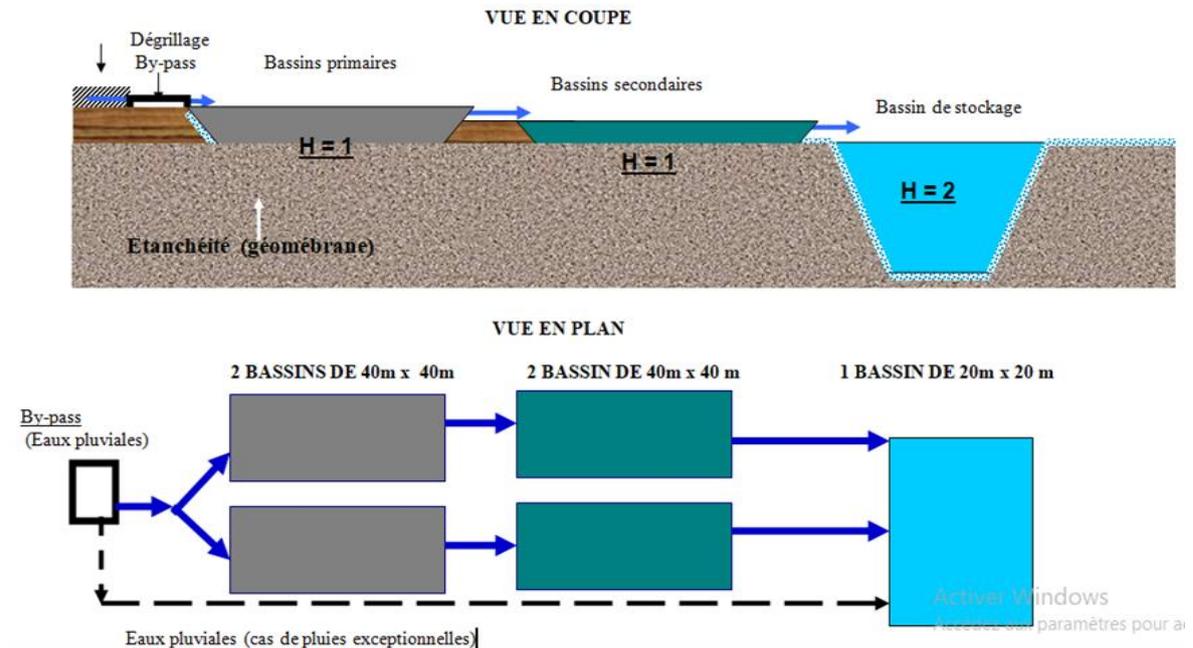


Figure 1. 5 : Schéma en coupe d'une lagune.

1.6.6 Procédé du traitement des lixiviats du CET Boughareb d'Ibn Badis

Dans le cas du CET de Boughareb, le traitement des lixiviats se fait par le lagunage naturel avec trois bassins d'une profondeur de 1.5 m.

Le lagunage est une méthode de traitement biologique, où le traitement s'effectue par une combinaison de procédés aérobies et anaérobies impliquant différents microorganismes (des algues et des bactéries), dont les principaux mécanismes d'autoépuration dans les lacs et les rivières sont les mêmes.

La croissance des microorganismes aérobie et anaérobie est soutenue par la chaleur et la lumière, en consommant la DBO (figure (1.6)).



Figure 1. 6 : Les lagunes du CET de Boughareb.

1.7 Processus de lixiviation

La lixiviation est le processus par lequel les constituants d'un matériau solide sont libérés dans une phase aqueuse en contact, de sorte que tous les constituants (composants majeurs ou mineurs de la matrice ainsi que contaminants inorganiques, organiques et radionucléides) sont libérés sous un ensemble commun de phénomènes physico-chimiques et de processus biologiques.

1.7.1 Les mécanismes physico-chimiques

Ils peuvent inclure le processus de dissolution, de désorption, d'oxydoréduction, de neutralisation et de complexation des minéraux et de transfert de matière. À leur tour, ces phénomènes sont affectés par certains facteurs qui peuvent modifier le taux ou l'étendue du lessivage. Parmi ces facteurs figurent : le pH, le pouvoir tampon, la salinité et le potentiel d'oxydoréduction.

1.7.2 Les processus biologiques

La dégradation biologique aérobie et anaérobie joue un rôle important dans la production des lixiviats. Au fait, le déchet enfouis présente la source principale du substrat aux

microorganismes responsables de la dégradation de la matière organique biodégradable (bactéries, levures et champignons). L'activité microbienne entraîne d'autres phénomènes physicochimiques secondaires au sein de la décharge. Il en résulte alors des changements des conditions du milieu tel que le pH, la température et également le potentiel d'oxydoréduction [36].

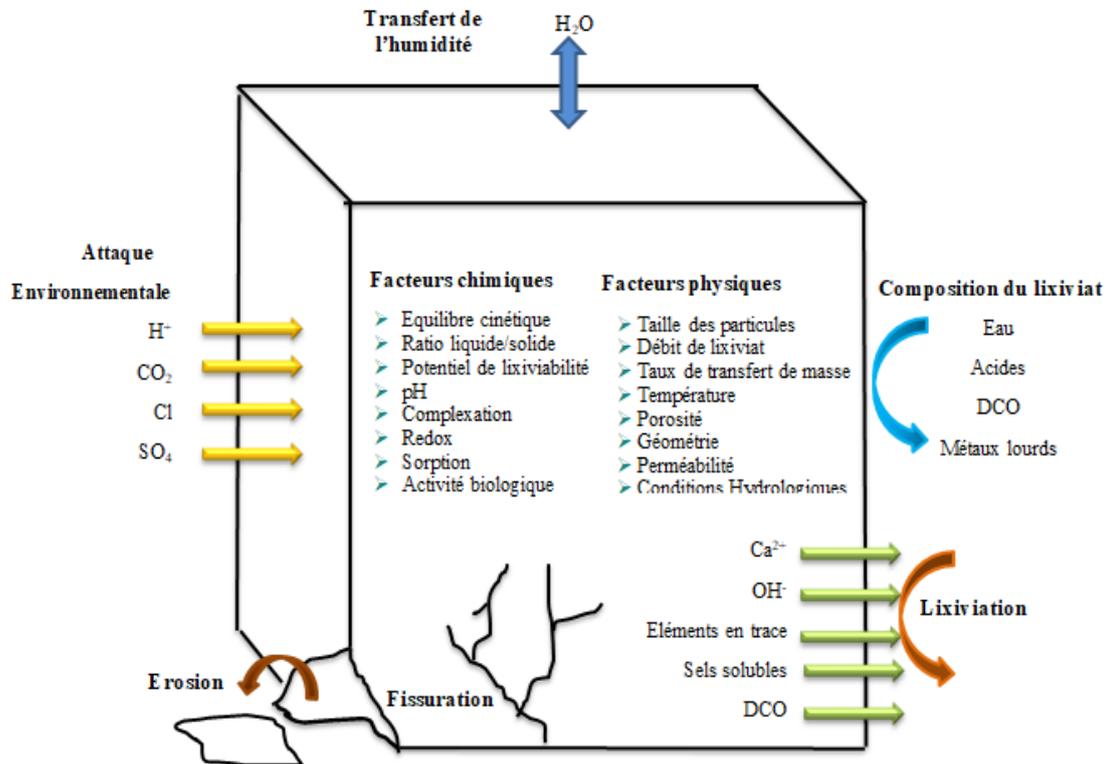


Figure 1. 7 : Phénomène de lixiviation.

1.7.3 Facteurs influençant le processus de la lixiviation

La production des lixiviats se fait lorsque le taux d'humidité dépasse une valeur maximale de rétention [16]. Plusieurs éléments influent sur les propriétés et la quantité des lixiviats :

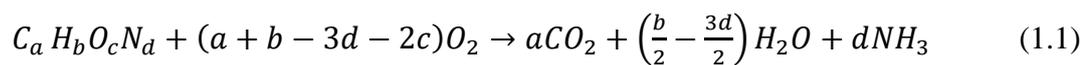
- Facteurs climatiques et hydrogéologiques (précipitation, évapo-transpiration)
- Qualité des déchets ;
- Mode d'exploitation et de gestion du site ;
- Mécanismes internes (décomposition de la matière organique, formation de biogaz et génération de la chaleur).

1.7.4 Évolution des déchets

Durant les deux phases d'exploitation d'un casier, les déchets enfouis équivalent à un immense bioréacteur où s'évolue une succession de réactions biologiques et chimiques complexes. Une stabilisation des déchets se fait en cinq phases successives et distinctes ce qui montre que l'activité du micro-organisme est variable dans les différentes phases de la décharge (figure (1.10)). Cela dépend aussi des environnements créés à l'intérieur de la décharge, c'est-à-dire des conditions physiques, chimiques, climatiques et microbiennes. Les phases vécues par la dégradation des déchets sont décrites ci-dessous [36].

Phase I : Phase d'hydrolyse (phase aérobie)

Lors de l'enfouissement, l'oxygène présent dans les espaces vides des déchets fraîchement enfouis est rapidement consommé (décomposition aérobie), aboutissant à la production du CO₂, d'azote ammoniacal, d'eau et une augmentation considérable de la température des déchets entre 50 °C et 70 °C.



Lors de cette phase, les déchets solides acquièrent de l'humidité à l'intérieur de la décharge. L'accumulation d'humidité est importante pour déclencher l'activité microbienne qui sert à la dégradation de la matière organique oxydable (5 % jusqu'à 15 % de la matière biodégradable sera consommée), avec une dégradation principale des macromolécules telles que les glucides. Cette phase se prolonge de quelques jours à quelques semaines, car l'oxygène n'est pas renouvelé une fois les déchets recouverts. Ce type de lixiviat contient des particules fines en suspension, des sels hautement solubles et des microbes issus du processus de décomposition aérobie [37].

Phase II : Phase de transition

Comme la présence d'oxygène dans les déchets est limitée, la décomposition aérobie se termine rapidement et commence la décomposition anaérobie dans cette phase. La chaleur générée par la décomposition aérobie et la diminution de l'humidité contenue dans les déchets favorise l'environnement anaérobie. Une chute du potentiel redox est remarquée en faveur des réactions de réduction (en changeant les accepteurs d'électrons). A la fin de cette étape, des concentrations mesurables de DCO (480 mg/L à 18000 mg/L) et d'acides organiques volatils (VOA) (100 mg/L à 3000 mg/L) peuvent être détectées dans le lixiviat. Cette étape peut durer de des jours à des semaines [38].

Phase III : Phase acétogénique

Pendant cette étape, la production des acides gras volatils, d'ammoniaque, d'hydrogène et de CO₂ est élevée. Les microorganismes stricts et facultatifs aident à désintégrer les déchets de sorte que le potentiel redox des déchets diminue, ce qui favorise la croissance de micro-organismes méthanogènes. Cela provoque la baisse de la valeur du pH résultant du lixiviat chimiquement actif. Les concentrations les plus élevées de DBO (1000 à 57700 mg/L), de DCO (1500 à 71100 mg/L) et de conductance spécifique (1600 à 17100 mhos/cm) se produisent pendant la phase de formation acide. La principale caractéristique de ce stade est la croissance de bactéries acidogènes et une forte dégradation du substrat et des nutriments. Elle peut se prolonger sur plusieurs années voire plusieurs décennies [39].

Phase IV : Phase méthanogénique

Cette phase débute après 4 à 10 ans et dure plusieurs années. Durant cette période, les acides organiques complexes sont consommés par les consortiums (bactéries méthanogènes), ce qui affecte les caractéristiques de solubilité des sels inorganiques et les précipite. Par exemple, la réduction du sulfate et du nitrate en sulfures et en ammoniaque. Pendant ce temps, la concentration de DCO et de DBO diminue car une grande partie des acides organiques sont convertis en gaz ; production du méthane CH₄ (de 50 à 60 % en volume) et du CO₂ (entre 40 % et 60% de volume) [40]. Au cours du processus de décomposition anaérobie, certains composés organiques ne sont pas décomposés. Ils restent sous forme de résidus dans les décharges et sont des constituants très importants pour l'adsorption et le siège des réactions compliquées [41]. Le niveau de pH augmente mais entrave le système tampon bicarbonate qui soutient l'activité des bactéries méthanogènes et la concentration en acide acétique diminue rapidement. Ces bactéries se décomposent lentement mais efficacement pendant de nombreuses années et dégradent les matières organiques résiduelles. Au cours de ce processus, les métaux lourds sont progressivement éliminés par précipitation [42].

Phase V : Phase de Maturation

Cette phase est une phase stabilisée de composés organiques. Elle est caractérisée par une activité biologique limitée. Après l'achèvement de la phase méthanogène, la production de gaz diminue jusqu'à disparition mais les matières résiduelles continuent à se décomposer très lentement formant des matières de type humique. Cette phase peut durer plusieurs milliers d'années [43].

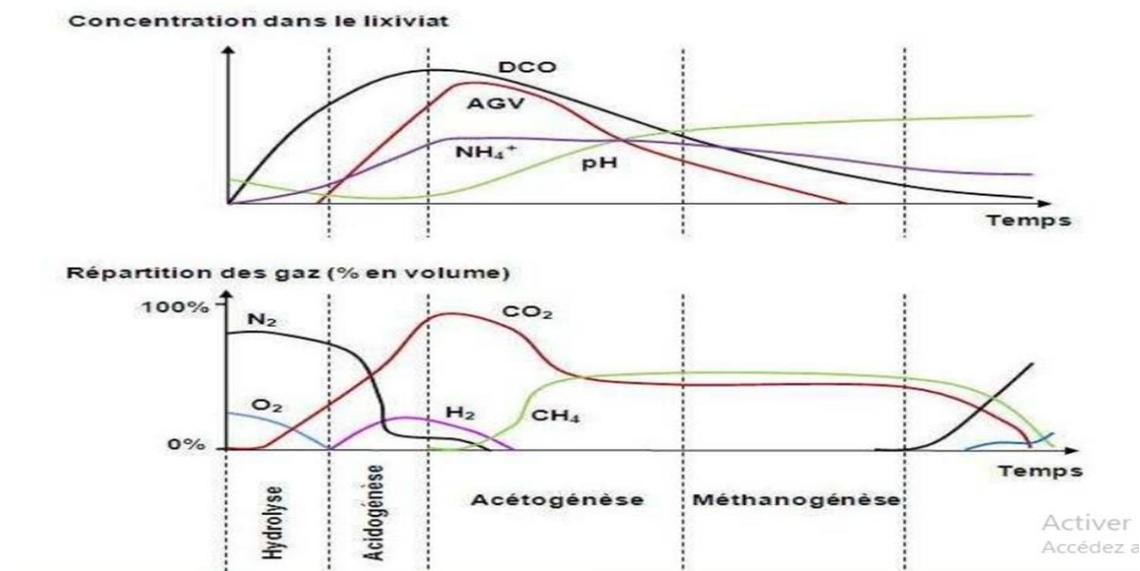


Figure 1. 8 : Évolution de la composition du lixiviat et du biogaz au cours de la dégradation des déchets (Xu et al 2019) [44].

1.7.5 Types de lixiviats

D’après les étapes du processus biologique des déchets, trois types de lixiviats ont été remarqués. Le tableau (1.1) présente les caractéristiques des types de lixiviats.

Tableau 1. 6 : Caractéristiques principales des différents types de lixiviats [10].

	Lixiviats jeunes	Lixiviats intermédiaires	Lixiviats stabilisés
Age de la décharge	< 5 ans	5 à 10 ans	> 10 ans
pH	< 6.5	6.5 à 7.5	> 7.5
DCO (g/L)	10 à 20	5 à 10	< 5
DBO ₅ /DCO	> 0.5	0.1 à 0.5	< 0.1
(biodégradabilité)	Bonne	Assez faible	Très faible
AGV*(% du COT)	> 70	5 à 30	< 5

AGV* : acides gras volatils.

1.8 Les eaux usées urbaines

Le troisième type d’eau usée exploré dans cette étude est les eaux usées urbaines de la station d’épuration de Ferdjioua.

La politique de L’Algérie a consenti de grands efforts pour la construction des barrages afin d’augmenter ses réserves d’eaux douces (politique de l’Algérie en eau vers l’horizon 2050). Ces projets ont été accompagnés par la construction des stations d’épuration dans le but de protéger les réservoirs d’eau de surface destinés à de multiples usages et essentiellement l’alimentation en eau potable des populations.

La création du lac de retenu de Béni Haroun impose une gestion des eaux usées issues du bassin versant cohérente avec les contraintes environnementales et la protection de ce milieu aquatique. A ce titre un plan d'assainissement a défini les axes forts de la problématique de dépollution des effluents générés par les communes concernées et de la protection des ressources naturelles :

- Traitement des eaux usées brutes afin de limiter les phénomènes d'envasement de la retenue, (c'est-à-dire éviter l'envasement dans le barrage de Beni Haroune)
- Diminution des apports de matière organiques pour le maintien d'une quantité d'eau correcte,
- Maîtrise des apports de matières azotées et phosphorées face aux risques d'eutrophisation et de perturbation de la vie piscicole,
- Contrôle des apports de micro polluants notamment issus de la valorisation des sous-produits du traitement des eaux usées (boues d'épuration...etc).

1.9 Stratégies de traitement des eaux usées

Des réglementations strictes concernant la qualité des effluents rejetés dans les réservoirs naturels créent les principes de traitement des eaux usées à savoir l'élimination ou la récupération efficace des polluants tout en utilisant des techniques ou des matériaux rentables, efficaces et fiables. En général, les eaux usées doivent passer par plusieurs processus de traitement pour garantir une purification suffisante et répondre à des limites de qualité sévères. Le choix des techniques d'épuration dépend de la concentration, des types de contaminants et du volume des eaux usées traitées [45]. Le traitement typique de l'eau polluée consiste en un traitement primaire, suivi d'une étape secondaire, et lorsqu'il est nécessaire, une étape tertiaire pour le renforcement de la qualité de l'eau pour but de sa réutilisation ou de son rejet [46]. Néanmoins, les technologies de traitement varient beaucoup dans leurs spécifications pour chaque type de contaminants, d'industries ou même de destination final [47]. Les effluents très pollués, colorés contenant des déchets solides doivent être traités par les trois étapes de traitement des eaux usées (primaire, secondaire et tertiaire). Si le niveau de demande biochimique en oxygène (DBO) est relativement faible, l'étape secondaire n'est pas nécessaire. Les technologies tertiaires sont souvent appliquées seules (sans utiliser de traitement primaire et secondaire) dans le cas d'effluents incolores, sans solides, et leur contamination provenait de polluants organiques, inorganiques ou biologiques [46]. Les méthodes conventionnelles sont largement classées selon la nature du processus d'opération, tel que le traitement thermique, chimique ou

biologique. De nos jours, il est devenu de plus en plus populaire de tirer parti des avantages environnementaux ou/et économiques de chaque méthode, en combinant plusieurs procédés dans un processus de traitement de l'eau en plusieurs étapes [48]. Le schéma complet du traitement des eaux résiduaires est illustré à la Figure (1.11).

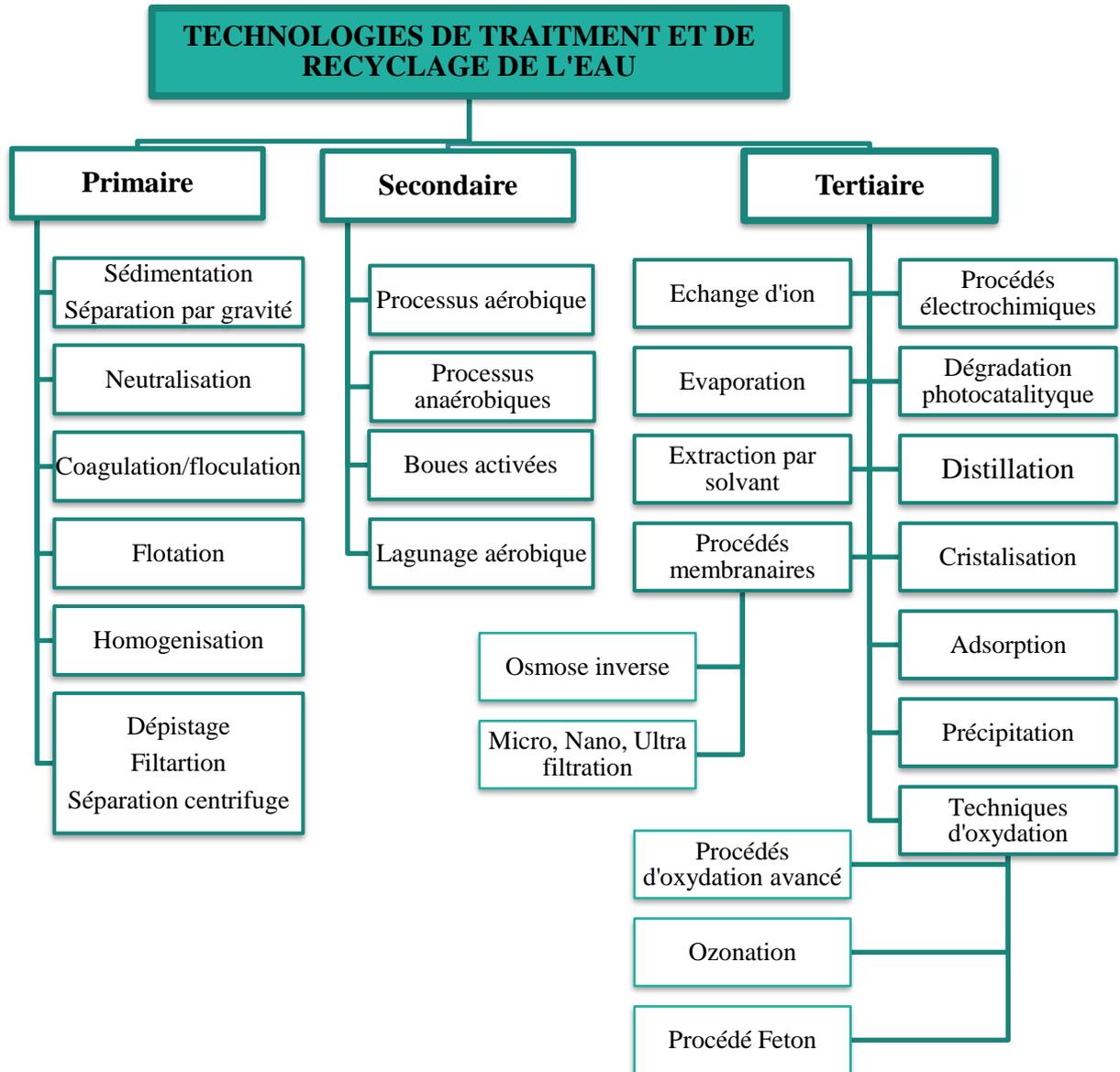


Figure 1. 9 : Classification des méthodes de traitement et de recyclage des eaux.

1.10 Techniques conventionnelles des traitements des eaux résiduaires

Selon le principe de de la technique de la dépollution des rejets, deux grandes classes des procédés peut être distinguées ; procédés biologiques et les procédés physicochimiques.

1.10.1 Procédés biologiques

Les procédés de purification biologique sont classés comme aérobies ou anaérobies selon qu'ils soient ou non. Le milieu de traitement biologique nécessite un apport d'O₂. Dans le traitement aérobie, les polluants organiques sont principalement transformés en CO₂ et en produits biologiques solides (boues) en utilisant l'O₂ atmosphérique transféré aux eaux usées. En traitement anaérobie, la matière organique est transformée en biogaz, un mélange comprenant principalement du CO₂ et du CH₄ et pour une part mineure en boues biologiques. Les processus biologiques se sont avérés très efficaces pour éliminer les matières organiques et azotées des lixiviats immatures lorsque le rapport DBO/DCO a une valeur élevée (>0.5). Avec le temps, la présence importante de composés réfractaires (principalement les acides humique et fulvique) tend à limiter l'efficacité du procédé [29].

1.10.2 Procédés physicochimiques

Le traitement physique implique l'application d'un phénomène physique pour améliorer la qualité des rejets. Par exemple, le processus de sédimentation implique la décantation des solides par les forces gravitationnelles, conduisant à un temps de séjour court dans le bassin de sédimentation. Cette méthode est cruciale pour la formation du foc. Dans l'aération, un autre type de traitement physique, l'oxygène est utilisé comme agent d'oxydation dans la lagune de lixiviat ou les bassins d'aérobies pour améliorer l'élimination de la DBO₅ dans le prétraitement [49]. En revanche, le traitement chimique repose sur l'application d'additifs chimiques pour améliorer la qualité rejets. Ces procédés peuvent être classés en procédés destructifs et non destructifs basés sur la séparation ou la dégradation des polluants organiques. Les processus non destructifs comprennent la coagulation/floculation, l'adsorption et les processus membranaires qui transfèrent les polluants d'une phase liquide à une phase solide sous forme de boue [50]. Les processus destructifs sont communément appelés processus d'oxydation avancée (AOP) en raison de la production de radicaux hydroxyles ($\bullet\text{OH}$), qui sont non sélectifs et hautement réactifs ; ils attaquent la plupart des molécules organiques. Généralement, le procédé physico-chimique est réalisé en prétraitement ou au stade final du procédé de traitement des eaux usées. De plus, des processus physicochimiques peuvent être appliqués avec des traitements biologiques pour améliorer les performances de traitement lorsque le processus biologique est inhibé par la présence de composés bioréfractaires dans les eaux usées [51].

1.11 Présentation de la station d'épuration d'Ain Beida Ahriche (Ferjioua)

La station d'épuration d'Ain Beida Ahriche est localisée au niveau de la commune de Ferdjioua, à 30 Km à l'Ouest de Mila sur la RN 79. Ain Beida Ahriche est une commune issue du dernier découpage administratif de 1984. La commune occupe une superficie de 59.92 km² et concentre une population de 23257 habitants en 2015 (d'après l'APC d'Ain Beida Harriche).

La STEP de Ain Beida Ahriche est créée en Janvier 2013 par l'office national de l'assainissement (ONA) destiné à la protection du barrage de Beni Haroun, et traiter les eaux usées provenant de la commune de Ferdjioua. Cet ouvrage contribue aussi à lutter contre les différentes formes de maladies à transmission hydrique. Elle est également destinée à la Protection de la nappe phréatique qui alimente les populations rurales des deux communes Constantine et Ferdjioua. Les eaux urbaines à traiter par la STEP sont acheminées sur le site en provenance du centre d'Ain Beida, de Ferdjioua et ses agglomérations (Ain Hamra, Oum Lahdjel, Belhadj Slimane, Beni Ouadène, Tarast et Sebikhia) par l'intermédiaire d'un collecteur gravitaire DN 1000.



Figure 1. 10 : Station d'épuration Ain Baida Harriche.

Tableau 1. 7 : Fiche technique de la station de Ferjioua.

Capacité de la station	80 000 équivalents / habitants (2015) 120 000 é/h (horizon 2030)
Caractéristiques techniques	
Volume journalier des eaux usées à traiter	9600 m ³ /j
Débit moyen à temps ses sur 24 h	400 m ³ /h
Charge journalière en DBO ₅	3840 kg/j
Charge journalière en MES	5760 kg/j
Concentration en DCO	934 mg/L
Concentration en DBO ₅	400 mg/L
Qualité des eaux épurées	

DBO ₅	Inférieur à 20 mg/L sur 24 h
DCO	Inférieur à 90 mg/L sur 24 h
MES	Inférieur à 30 mg/L sur 24 h
Azote total	Inférieur à 10 mg/L sur 24 h
Lieu de rejet	Cuvette du barrage de Béni Haroun

1.11.1 Description des Installations

Les installations de la station d'épuration de Ferdjioua sont regroupées en annexe A.

➤ Filière Eaux Usées

- ✿ Le Déversoir de surcharge (By-Pass),
- ✿ Le dérailleur – dessableur – déshuileur,
- ✿ Les deux lignes de bassins biologique aérobie (chaque bassin comprend 2 zones : zone anoxie et la zone aérobie),
- ✿ Les deux décanteurs.

➤ Filière Boue

- ✿ Le poste de pompage des boues de Retour et en excès,
- ✿ L'épaississeur,
- ✿ Six lits de séchage,
- ✿ Une Aire de stockage des boues séchées.

1.12 Impact des eaux usées mal traitées sur l'environnement

Les eaux usées mal traitées peuvent avoir une profonde influence sur le bassin versant récepteur. Les impacts toxiques peuvent être aigus ou cumulatifs. Les impacts aigus des effluents des eaux usées sont généralement dus à des niveaux élevés d'ammoniac et de chlore, à des charges élevées de matériaux exigeants des demandes en oxygène ou à des concentrations toxiques de métaux lourds. Les impacts cumulatifs sont dus à l'accumulation progressive de polluants dans les eaux de surface réceptrices, qui ne deviennent apparentes que lorsqu'un certain seuil est dépassé [52]. Tous les organismes aquatiques ont une plage optimale pour leur fonction et leur survie [53]. Lorsqu'il y a des changements soudains dans ces plages, leur cycle de reproduction, leur croissance et leur vie peuvent être réduits ou menacés. En raison de la charge organique des eaux usées, les effluents rejetés par les installations de traitement des eaux usées contribuent généralement au niveau de demande en oxygène de l'eau réceptrice. Il y a un appauvrissement accru en oxygène dissous (OD) dans les eaux de surface qui recueillent des eaux usées mal traitées. Des études ont prouvé qu'un niveau d'OD inférieur à 5 mg/L affecterait négativement l'écosystème aquatique [54], Momba et al [55], et Morrison et al [56] ont déclaré que l'effet des eaux usées mal traitées sur les eaux de surface est largement déterminé par le bilan

d'oxygène de l'écosystème aquatique et que sa présence est essentielle au maintien de la vie biologique au sein du système.

La présence de matières organiques dégradables dans les eaux usées est responsable des faibles niveaux d'OD déterminés par rapport aux sources d'eau de surface. De faibles valeurs d'OD peuvent conduire au dysfonctionnement de certaines espèces de poissons et peuvent éventuellement conduire à la mort des poissons. Les eaux de surface devraient avoir de faibles valeurs de DBO/DCO pour soutenir la vie aquatique. Des niveaux élevés de DBO et de DCO peuvent nuire à la vie aquatique, en particulier aux poissons. Il existe une relation inverse entre les niveaux de DBO/DCO et les concentrations d'OD. Lorsque de grandes matières organiques biodégradables sont présentes dans l'eau, comme c'est le cas avec la plupart des eaux usées, l'OD est consommé par les bactéries. Lorsque cela se produit, le niveau d'OD chute en dessous d'un seuil, avec un impact négatif sur la vie car ils sont incapables de poursuivre leurs processus normaux de maintien de la vie tels que la croissance et la reproduction[54].

L'afflux de nutriments tels que les nitrites, les nitrates et le phosphore dans les plans d'eau peut induire l'eutrophisation. En général, les composés azotés sont abondants dans de nombreux flux d'eaux usées, et leur traitement inadéquat peut entraîner leur introduction dans le bassin versant récepteur avec les conséquences qui en découlent.

1.12.1 Impacts des eaux usées mal traitées sur la santé

La contamination des eaux de surface par des organismes pathogènes dans les eaux usées pourrait entraîner la transmission de maladies d'origine hydrique pour les personnes qui utilisent la ressource en eau à des fins domestiques et autres en aval [57]. Environ 25 % de tous les décès dans le monde sont dus à des maladies infectieuses causées par des micro-organismes pathogènes. Les scientifiques ont identifié environ 1400 espèces de micro-organismes pouvant nuire à la santé, notamment des bactéries, des protozoaires, des parasites protozoaires, des vers parasites, des champignons et des virus. La principale préoccupation des rejets d'eaux résiduaires dans les cours d'eau douce est leur impact sur la santé publique. Les eaux usées sont constituées de diverses classes d'agents pathogènes capables de provoquer des maladies d'ampleur variable chez l'homme. Contrairement à certains des impacts environnementaux qui se manifestent après une longue durée, les agents pathogènes ont un impact négatif immédiat sur la santé des personnes qui utilisent les ressources naturelles contaminées pour des fins domestiques, agricoles et récréatives [54].

Plusieurs épisodes d'épidémies telles que la diarrhée et le choléra ont été signalés dans le monde avec les effluents d'eaux usées comme principal contributeur. En 2004, Mail et Guardian ont signalé une épidémie de choléra en Afrique du Sud où 380 cas de diarrhée et 30 cas de fièvre typhoïde ont été enregistrés. De même, des cas de maladie et de décès ont été enregistrés où des déversements d'eaux usées se sont produits sur des sources d'eau de surface. L'Afrique a connu une épidémie de choléra en 2003 lorsque 6697 cas ont été signalés 80 décès ont été confirmés. Début 2014, une épidémie de diarrhée a été signalée. Quarante-cinq personnes ont été admises à l'hôpital pour traitement après avoir contracté la diarrhée. Dans presque tous les cas mentionnés ci-dessus, l'utilisation d'eau contaminée comme source d'eau domestique a été considérée comme la principale cause des épidémies [58].

1.12.2 Objectif du traitement proposé des eaux usées de la STEP de Ferjioua

Le but du traitement des eaux usées de la STEP de Ferjioua est de diminuer les polluants pour que l'eau finalement rejetée dans l'environnement ne dégrade pas ce dernier. Les caractéristiques du rejet en sortie telles que définies dans le cahier des charges sont tabulées dans le tableau (1.8). Les eaux épurées sont rejetées dans l'oued d'Azlaf qui se déverse directement dans le barrage de Beni Haroune [59].

En proposant les cladotes du figuier barbarie comme matériau naturel alternatif au coagulant conventionnel utilisé le FeCl_3 , nous espérons produire une eau propre à moindre coût, et pouvant être utilisée dans l'irrigation, tout en améliorant la qualité de la boue produite qui peut être biodégradable et valorisé dans l'agriculture comme biofertilisant.

Tableau 1. 8 : Caractéristiques de l'effluent.

Paramètre	Unité	Valeur [59]	Norme OMS [60]
DBO ₅	mg/L (O ₂)	20	30
MES	mg/L	30	20
DCO	mg/L (O ₂)	90	90
NGL	mg/L	10	/

CHAPITRE II

LA COAGULATION ET LA FLOCCULATION

Introduction

La coagulation et la flocculation jouent un rôle très important dans de nombreux systèmes d'épuration des eaux et des eaux usées. A cause de l'interdépendance complexe de nombreux facteurs inhérents aux processus de coagulation et de flocculation, une compréhension approfondie des phénomènes impliqués est essentielle.

2.1 Théorie de la double couche

La stabilité de la dispersion colloïdale et la cinétique de la coagulation ont été étudiées tout au long de l'histoire de la science des colloïdes [61], en raison de l'intérêt scientifique, de l'importance de la technologie environnementale (par exemple, purification de l'eau, transport colloïdal dans le système naturel) et des applications industrielles notamment la transformation des aliments et les cosmétiques. La cinétique de coagulation est principalement déterminée par l'interaction interparticulaire et le taux de collision des particules colloïdales dans une suspension. L'interaction interparticulaire physicochimique fondamentale est donnée par la théorie classique de Derjaguin, Landau, Verwey, Overbeek (DLVO) [62], qui implique la force de van der Waals et la force électrique à double couche. Alors que la première force entre des particules similaires est attrayante, la dernière force est généralement répulsive et provient du chevauchement de la double couche électrique. Le taux de collision est régi par le mouvement brownien et le mouvement des fluides tels que le cisaillement laminaire et l'écoulement turbulent [63]. La théorie de la cinétique de coagulation due au mouvement brownien et à l'écoulement laminaire de cisaillement a été entreprise par Smoluchowski [64,65].

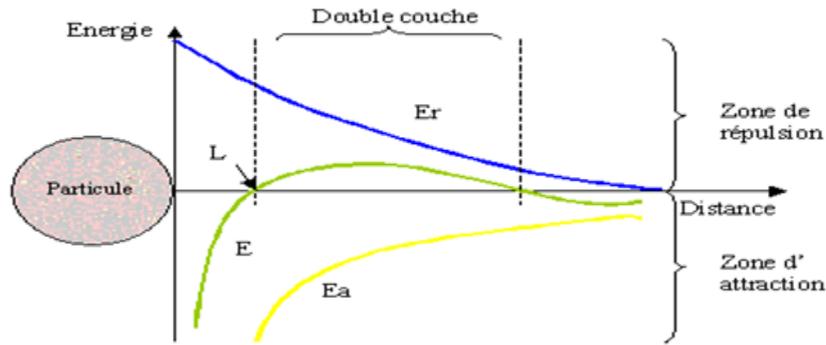


Figure 2. 1 : Variation du potentiel de Nernst pour une particule colloïdale.

2.2 Traitement des eaux usées par la coagulation/flocculation

Les États-Unis ont d'abord proposé à appliquer la « coagulation/flocculation » dans l'industrie du traitement de l'eau potable. Son objectif principal est d'améliorer le taux d'élimination des précurseurs des sous-produits de désinfection et de désinfection dans l'eau potable [66]. L'Agence américaine de protection de l'environnement a répertorié le procédé de la coagulation/flocculation comme le meilleur moyen de contrôler la matière inorganique dans la première phase des réglementations. La coagulation a deux objectifs : le premier est d'atteindre le taux d'élimination du carbone organique total (COT) et la seconde est d'éliminer complètement les substances précurseurs des sous-produit de désinfection [67].

2.3 Les principaux coagulants

Les coagulants sont des produits qui neutralisent ou inversent les charges de la surface des matières. Il existe principalement trois types de coagulants : minéraux, organiques et naturels

2.3.1 Les coagulants minéraux (métalliques)

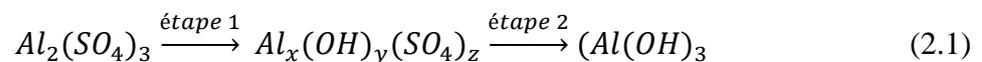
Les coagulants les plus fréquemment utilisés sont les coagulants minéraux, soit hydrolysants : chlorure ferrique FeCl_3 , sulfate ferrique $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, chlorure de magnésium MgCl_2 , alun $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ou sels métalliques pré-hydrolysants: chlorure de poly aluminium $(\text{Al}_2(\text{OH})_n\text{Cl}_{6-n})_x$, sulfate de polyaluminium $([\text{Al}_a(\text{OH})_b(\text{SO}_4)_c])$, où $b + 2c = 3a$, chlorure de polyaluminium ferrique $\text{Al}_a(\text{OH})_b\text{Cl}_c$.

La charge cationique est amenée dans la molécule par les ions métalliques, Fe^{3+} ou Al^{3+} . Leur contact avec l'eau permet de former des hydroxydes de fer, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ou des hydroxydes d'aluminium, $\text{Al}(\text{OH})_3$. Cependant, à des doses élevées de coagulant (ions

métalliques), une précipitation rapide soutenue par une sursaturation efficace se produit, ce qui entraîne de grands volumes d'hydroxyde métallique et la création de flocons qui se décantent par balayage ou par entraînement [68].

En général, les sels métalliques hydrolysants tels que le chlorure ferrique ou l'alun, sont souvent utilisés à un pH proche de la neutralité qui fournit une efficacité élevée et améliore généralement la coagulation, par ex. le traitement des eaux usées colorées. Le chlorure de magnésium nécessite généralement l'utilisation de la chaux pour maintenir le pH optimal (9 à 12) pour ses meilleures performances (Mg^{+2}) [69]. Ce procédé génère de gros volumes de boues et l'effluent post-traité est impropre à un rejet direct en raison de son pH basique. Le chlorure de polyaluminium ($Al_2(OH)_nCl_{6-n}$)_x (formule) est très similaire à l'alun, mais a une basicité plus élevée, il est partiellement pré-neutralisé et a une teneur en aluminium plus élevée. De plus, le chlorure de polyaluminium permet une agrégation plus rapide, avec des flocons plus gros, plus denses et plus lourds [70].

Deux étapes se déroulant lors de l'ajout du coagulant. Prenons l'exemple du sulfate d'aluminium :



L'étape 1 : C'est la phase d'hydrolyse. Les intermédiaires polychargés positifs se composent. Il s'agit de la forme coagulante qui déstabilise les particules de charge négative.

L'étape 2 : C'est la phase de flocculation, elle permet la formation du précipité d' $Al(OH)_3$. Cette réaction dépend de la vitesse de l'agitation. Ce précipité est l'élément qui garantit la coalescence des colloïdes déstabilisés (tableau (2.1)).

Tableau 2. 1 : Phénomènes se produisant durant la coagulation /flocculation.

Ajout du coagulant	Ionisation Hydrolyse	
Déstabilisation	Compression de la double couche	Coagulation
	Adsorption du coagulant à la surface du colloïde	
	Inclusion du colloïde dans un précipité d'hydroxyde	Flocculation
	Liaisons intermoléculaires par des espèces polymériques du coagulant	
Transport	Agitation thermique	Flocculation péricinétique
	Energie mécanique dissipée	Flocculation orthocinétique

2.3.2 Les facteurs influençant la coagulation

Les facteurs les plus influençant sur le phénomène de la coagulation flocculation sont :

- Le pH,
- Les sels dissous,
- La température,
- La dose de coagulant.

2.3.3 Les coagulants synthétiques organiques (polyélectrolytes)

En général, à ce groupe appartiennent des matériaux polymères synthétiques, constitués de chaînes plus grandes avec des unités répétitives qui contiennent des sites ionisables. Ce type de coagulants typiquement basés sur leur poids moléculaire, leur charge et leur nature hydrolysée peut initier la déstabilisation des particules par inter-ponts ou / et neutralisation de charge [71]. En pratique, les coagulants présentant ces caractéristiques sont appliqués à des doses plus faibles et génèrent un volume de boues plus faible, exempt d'hydroxydes. Ils dépendent également moins du pH et peuvent réduire de 25 à 30% les coûts de traitement [72], ce qui rend les coagulants organiques (synthétiques) très attractifs par rapport aux coagulants traditionnels à base de métaux. L'ajout de coagulants organiques et minéraux dans des mélanges combine tous les avantages des deux en un seul produit. Les mélanges les plus courants sont faits avec le chlorure de polyaluminium, coagulant minéral et polymères organiques synthétiques. Cependant, certains polymères organiques synthétiques tels que le polyacrylamide ont une neurotoxicité et un fort effet cancérigène[73]. En outre, les monomères chimiques n'ayant pas réagi et les sous-produits des polymères dans l'eau peuvent également menacer la santé humaine et la vie aquatique.

2.3.4 Coagulants naturels biologiques

Au fil des ans, les coagulants naturels ont progressivement gagné en importance en tant qu'alternatives potentielles plus écologiques aux produits chimiques minéraux ou synthétiques. Les composés à base de plantes, d'animaux ou de micro-organismes sont les principales sources de coagulants d'origine naturelle. La disponibilité de coagulants d'origine végétale est beaucoup plus élevée que celle d'origine animale.

➤ Les biocoagulants à bases des plantes

Il s'avère qu'il y a un grand intérêt pour l'évolution et l'utilisation de coagulants naturels à base de plantes. L'utilisation d'un matériau à base de plantes comme agent de traitement de

l'eau a une longue histoire, en particulier à travers le charbon de bois car il est considéré comme un excellent adsorbant [1]. Depuis de nombreux siècles, dans les pays en développement, des polyélectrolytes d'origine végétale sont utilisés pour la purification des eaux troubles [74]. Récemment, quatre principaux coagulants végétaux, à savoir: les graines de Nirmali, le Moringa oleifera, les tanins et le cactus, ont été appliqués avec succès pour le traitement des eaux de surface et des eaux usées industrielles [75]. Les coagulants naturels couramment utilisés sont :

✿ L'Aloe Vera

Elle est connue et utilisée depuis des siècles pour ses propriétés médicinales et de soins de la peau. Le nom botanique de l'Aloe vera est *Aloe barbadensis miller*. Elle appartient à la famille des *Asphodelaceae* (Liliacées) et est une plante arbustive ou arborescente, vivace, xérophyte, succulente, de couleur vert pois. Elle pousse principalement dans les régions sèches d'Afrique, d'Asie, d'Europe et d'Amérique. L'aloë vera contient 75 constituants potentiellement actifs : vitamines, enzymes, minéraux, sucres (monosaccharides et polysaccharides), lignine, saponines, acides salicyliques et acides aminés. cette plante a été adopté pour le traitement des eaux usées urbaines [76], et les eaux usées textiles [77].



Figure 2. 2 : L'Aloe Vera.

✿ L'Opuntia Ficus Indica (Le cactus)

L'Opuntia Ficus Indica est une cactacée et membre d'Opuntia Window, sous forme d'arbuste ou d'arbre atteignant 5 m de haut, formant un tronc robuste en vieillissant. Cette espèce est originaire du Mexique ; elle pousse facilement au Mexique, au Texas et dans d'autres régions arides et semi-arides, mais elle a été introduite en Europe du Sud, en Afrique et en Inde il y a longtemps ; elle pousse aussi abondamment en Algérie, Tunisie et peut se propager dans la plupart des régions du monde[78]. L'Opuntia indica ficus

communément appelé « nopal » au Mexique, figue de Barbarie ou feuille de cactus aux États-Unis. Traditionnellement, il est utilisé pour la haie défensive, comme support pour la production de cochenilles de colorants (acide acaraminique), de fourrage, et son fruit comestible, connu sous le nom de figue de barbarie, est largement consommé en Algérie. Il est couramment consommé et utilisé à des fins médicinales digestif [18,79,80]. Le mucilage qui se trouve dans le cladode ou le coussinet de cactus (figure (2.3)) a été extrait par un procédé alcalin et évalué pour des utilisations comprenant des fibres alimentaires [81], additif pour mortier de chaux [82], agents émulsifiants [83] et comme flocculant [84]. Il a reçu une participation croissante de la recherche sur le traitement des eaux usées par la flocculation, il a été utilisé comme biosorbant [85,86], et sa capacité élevée de coagulation a été prouvée en termes de potentiel d'élimination des métaux lourds, des colorants, et des matières organiques [87]. Cette forte capacité est très probablement attribuée à la présence de mucilage qui est un glucide complexe visqueux stocké dans les coussinets intérieurs du cactus qui a une grande capacité de rétention d'eau [75].

Le mucilage extrait des cladodes d'*Opuntia ficus indica* contient essentiellement de l'acide polygalacturonique (très similaire à la structure de la pectine), ainsi que des résidus de certains sucres tels que le D-galactose, le D-xylose, le L-arabinose, le L-rhamnose et l'acide D-galacturonique [84]. Certains auteurs ont déjà suggéré que le mucilage a une composante fonctionnelle avec des perspectives industrielles pour ses propriétés gélifiantes, rhéologiques et physiologiques de la pectine [88].



Figure 2. 3 : Champs de l'*Opuntia ficus indica* (cactus).

2.4 Les avantages de l'application des biocoagulants dans le traitement des eaux usées

La figure (2.4) résume les avantages de l'utilisation de coagulants naturels, comme alternative dans la purification de l'eau. Les coagulants naturels génèrent un volume de boue jusqu'à cinq fois plus faible avec une valeur nutritive plus élevée des boues, ce qui rend le traitement des boues et les coûts de manutention plus durables. Par la suite, les coagulants naturels ne consomment pas d'alcalinité contrairement à l'alun, et les ajustements de pH peuvent normalement être omis, ce qui permet des économies supplémentaires. Les coagulants naturels sont également non corrosifs, ce qui élimine les problèmes d'érosion des tuyaux [89].

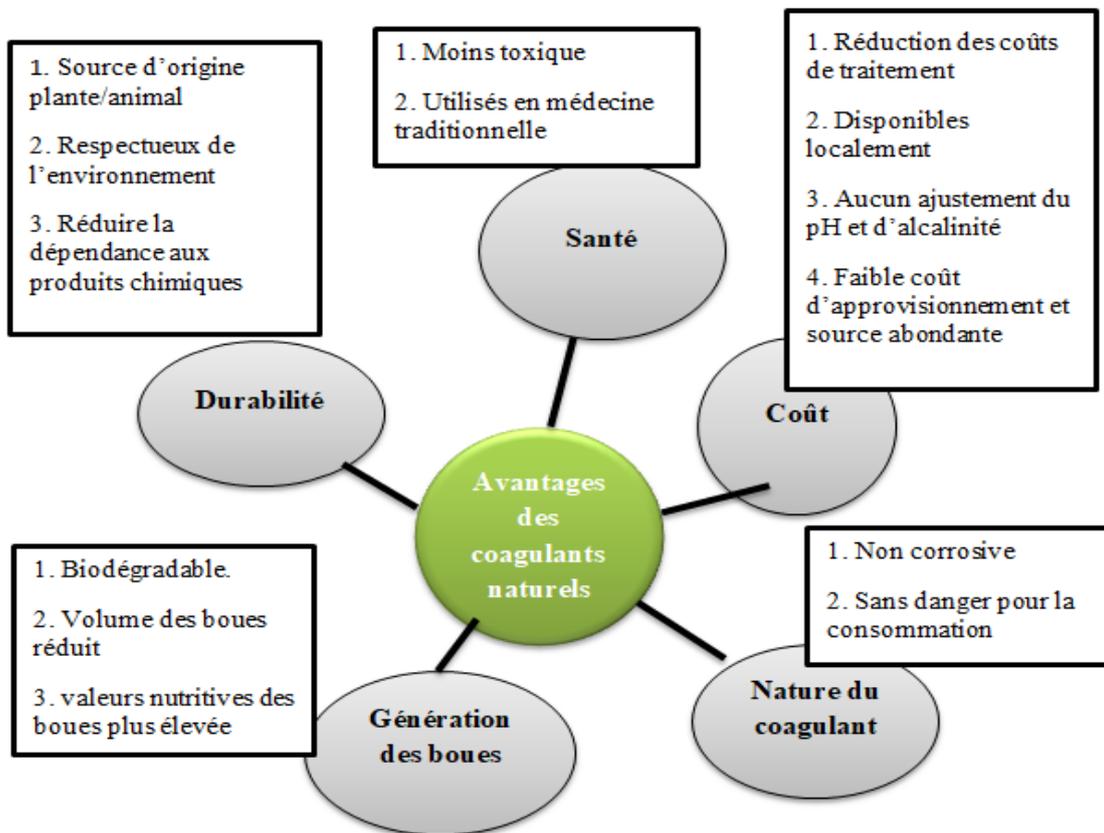


Figure 2. 4 : Avantages des coagulants naturels par rapport aux coagulants chimiques

(adapté de Swati et Govinda, [90]).

Dans certains pays en développement, les coûts élevés des produits chimiques importés et la faible disponibilité des coagulants chimiques rendent l'utilisation de sels d'alun traditionnels et de coagulants synthétiques inadaptés. En raison des avantages des

coagulants naturels par rapport aux coagulants synthétiques ou métalliques, certains pays comme le Japon, la Chine et l'Inde, ont adopté l'utilisation de polymères naturels dans le traitement des eaux de surface pour la production d'eau potable [91]. Un certain nombre d'études ont souligné que l'introduction de coagulants naturels en remplacement des sels métalliques peut simplifier les problèmes associés aux coagulants conventionnels. L'utilisation de sulfate d'aluminium par exemple peut augmenter la concentration de l'aluminium résiduel dans l'eau traitée. Ceux-ci sont indésirables et doivent être minimisés, car ils peuvent causer des problèmes dans les systèmes de distribution d'eau et lors de la désinfection. Les concentrations accrues d'aluminium dans les eaux traitées peuvent être dues soit à des problèmes liés à sa solubilité à faible pH, soit à de basses températures. De faibles résidus de coagulant sont également justifiés en tant qu'approche de précaution face aux effets inconnus sur la santé de l'exposition à l'aluminium dans l'eau potable. Il a été émis l'hypothèse qu'il existe un lien entre l'aluminium de l'eau potable et l'apparition de maladies neurodégénératives, telles que la maladie d'Alzheimer.

Une autre problème lié à l'utilisation des coagulants chimique est la production des boues toxique ; les boues sont le sous-produit du processus de purification de l'eau par coagulation, constituées principalement d'hydroxyde d'aluminium, d'agents pathogènes et de substances organiques et inorganiques éliminées par le sulfate d'aluminium [92].

2.5 Les flocculants

Les flocculants dans le traitement des eaux usées peuvent être divisés en trois catégories différentes, à savoir : les flocculants chimiques, les bio flocculants naturels et les flocculants greffés. La biodégradabilité, la non-toxicité, l'efficacité, le comportement respectueux de l'environnement et la durabilité sont normalement les principaux objectifs du développement de flocculants naturels

2.5.1 Les flocculants organiques synthétiques (polyélectrolytes)

La nature et la variété des polymères synthétiques de structure, de poids moléculaire et de densité de charge différents permettent des résultats prometteurs dans les procédés de flocculation. Généralement, ce type de molécules peut être divisé en :

- Non ionique (proche de neutre)
- Ionique également connu sous le nom de polyélectrolytes à charge positive (cationique), négative (anionique) ou contenant les deux types de charges en même temps

➤ Amphotère.

La nature de la charge et sa densité, ainsi que le poids moléculaire, sont les paramètres les plus importants, car ils ont une influence significative sur les performances de flocculation. Les flocculants polymères les plus couramment appliqués sont le polyacrylamide, l'acide polyacrylique, la polyamine et autres [93].

2.5.2 Flocculants naturels (bio-flocculants)

Les bio-flocculants sont les matériaux alternatifs les plus prometteurs pour le remplacement des flocculants synthétiques traditionnels, nocifs pour l'environnement. Leur comportement respectueux de l'environnement, leur biodégradabilité, leur non-toxicité, leur disponibilité facile et l'absence de sous-produits secondaires ou de création de polluants, laissent à les considérer comme des molécules très attractives pour une application potentielle dans différentes situations de traitement. Les flocculants organiques naturels sont principalement à base de polysaccharides (amidon, cellulose, chitosane, gommages naturelles, ou mucilage etc.) ou d'autres polymères naturels. En général, ils ont la capacité de déstabiliser les particules colloïdales en augmentant la force ionique et en diminuant l'épaisseur de la partie diffuse de la double couche électrique. Ils présentent la capacité d'interagir et d'adsorber des contre-ions, grâce à leurs structures macromoléculaires avec une variété de groupes fonctionnels, ce qui permet la neutralisation de la charge des particules. Récemment, plusieurs polysaccharides ont été appliqués comme agents de traitement des eaux usées dans les processus de flocculation [94].

2.6 Mécanisme de la biocoagulation bioflocculation

Plusieurs mécanismes ont été rapportés pour décrire et expliquer la déstabilisation des colloïdes et des suspensions. Ceux-ci incluent, mais sans s'y limiter, la neutralisation de la charge d'adsorption, la flocculation par balayage, la compression à double couche et les mécanismes de pontage d'adsorption [95,96]. Le tableau (2.3) donne un bref aperçu des principes et des considérations expérimentales qui peuvent être utilisés expérimentalement pour différencier un mécanisme d'un autre. À l'aide des informations présentées dans le tableau (2.3), les chercheurs ont pu identifier les principaux mécanismes de coagulation flocculation impliqués dans l'élimination des polluants. En faisant varier le dosage de flocculant de faible à optimal à surdosage, les mécanismes de flocculation par balayage et de compression à double couche peuvent être identifiés sans ambiguïté tandis que la neutralisation de charge et le pontage montrent tous deux une relation stœchiométrique

entre la concentration de colloïdes et le dosage optimal. Les deux peuvent être différenciés en suivant la reformation des floccs après leur rupture [97,98].

Tableau 2. 2 : Mécanismes de coagulation-flocculation appliqués au traitement des eaux usées.

Mécanisme	Adsorption/neutralisation de charge	Flocculation par balayage	Compression double couche	Adsorption/pontage
Principe	Les particules colloïdales sont attirées/sorbées sur le coagulant avec une charge opposée, les neutralisant ainsi.	Les particules colloïdales sont empêtrées/balayées dans un précipité d'hydroxyde amorphe en croissance et sont efficacement éliminées.	L'augmentation de la force ionique d'un système colloïdal provoque une compression de la double couche entraînant une déstabilisation du colloïde. Les répulsions électrostatiques sont surmontées par des forces attractives de van der Waals.	Lorsque de petites doses de macropolymères sont ajoutées aux colloïdes, ils adsorbent sur les particules qu'une chaîne individuelle s'attache à plusieurs particules les reliant ainsi.
Effet de la dose	Relation stœchiométrique entre la concentration de colloïdes et la dose optimale.	L'augmentation du coagulant améliore progressivement l'élimination des particules.	La même quantité d'électrolyte indifférent est requise.	Relation stœchiométrique entre la concentration de colloïdes et le dosage optimal.
Effet du dosage après l'optimum	La stabilisation du colloïde se produit. L'élimination des polluants diminue.	Amélioration supplémentaire de l'élimination des particules. Le surdosage est évité pour limiter le volume de boues	Pas de surdosage du coagulant. La même quantité d'électrolyte indifférent est requise.	La flocculation diminue en raison de la stabilisation stérique.
Résistance et rupture des floccs	Réforme complète des floccs après rupture.	Floccs faibles. La rupture des floccs n'est pas totalement réversible	/	Floccs forts qui peuvent ne pas se reformer une fois cassés.
Autres considérations	Donne une faible efficacité d'élimination des particules pour les suspensions diluées. Flocculation optimale au point de charge nulle.	Les floccs se forment plus rapidement et deviennent beaucoup plus gros, atteignant un degré de séparation plus élevé que la neutralisation de charge. Mécanisme le plus important dans le traitement des eaux.	Responsable de la formation du delta lorsque l'eau de la rivière se mélange à l'eau salée de la mer/de l'océan. Pas très efficace dans le traitement des eaux usées.	L'adsorption est spécifique (généralement une liaison chimique). Il est possible d'adsorber des polymères négatifs ou neutres aux surfaces colloïdales négatives.
Références	[97]	[99]	[96]	[98]

2.7 Synthèse bibliographique des recherches réalisées sur l'utilisation des biomatériaux la dernière décennie

Les matériaux naturels ont été utilisés dans le traitement de l'eau et des eaux usées avant l'avènement des coagulants chimiques [100]. Mais l'ignorance du mécanisme par lequel ils fonctionnent a limité leur application à grande échelle. En raison des problèmes de coût et de contamination de l'environnement liés aux produits chimiques inorganiques et aux polymères organiques synthétiques, il a été observé un renouveau dans l'utilisation de matériaux naturels. Les biocoagulants représentent un précurseur qui a été largement étudié ces dernières années sur une gamme assez large de polluants, par exemple, les capacités de réduction de la turbidité des eaux usées par l'*Opuntia indica* focus [18], la *Moringa Oliefera* [101], les graines de *Jatropha Curcas* [16], *Medicago sativa*, *Dolichos lablab*, *Pennisetum glaucum* et *Opuntia microdasys* [102] sont 90 %, 94 %, 99 %, 96 %, 99 %, 98 % et 69 %, respectivement. Outre la réduction significative de la turbidité, les biocoagulants ont montré une forte capacité de l'élimination de la DCO où plusieurs auteurs ont rapportés que plus de 50 % de la DCO a été éliminé par les biocoagulants.

➤ L'étude réalisée par Iqbal et al [102] a été menée pour identifier des matières végétales à faible coût comme coagulants pour le traitement de l'eau où leur efficacité a été comparée avec celle de l'alun. Quatre matières végétales abondamment cultivées et enrichies en protéines (normalement utilisées comme fourrage pour le bétail) ont été sélectionnées et testées comme biocoagulants à savoir : *Medicago sativa*, *Dolichos lablab*, *Pennisetum glaucum* et *Opuntia microdasys*. L'activité de coagulation maximale a été observée en utilisant l'alun, *Medicago sativa*, *Dolichos lablab*, *Pennisetum glaucum* et *Opuntia microdasys* avec des doses de 20 mg/L, 50 mg/L, 10 mg/L, 50 mg/L et 40 mg/L. et des pH optimaux de 6,5, 5, 6,5, 8,5 et 7, respectivement. L'analyse des résultats a montré que le pH avait un effet plus dominant sur l'élimination de la turbidité par rapport à la dose du coagulant. De plus les auteurs ont déduit que des groupes fonctionnels spécifiques aux protéines, y compris les amines fortes et larges, le groupe des amines aliphatiques moyennes et l'amide dans tous les biocoagulants sont responsables de l'activité de coagulation. Ainsi, les tailles de foyers observées pour l'alun, *Medicago sativa*, *Dolichos lablab*, *Pennisetum glaucum* et *Opuntia microdasys* étaient jusqu'à 15 µm, 22 µm, 20–50 µm, 20–40 µm et ≤10 µm respectivement.

➤ Kakoi et al [103] ont rapporté que l'utilisation du décombant *Maerua* pour le traitement des eaux usées industrielles par la biocoagulation a conduit à des rendements de réduction de 99.2 %, 78.6 %, 100 % et 99.9 % de: la turbidité, la DCO, le plomb et le chrome, respectivement. Ce qui se compare favorablement à 98.6, 66.2, 96.2 et 94.4 % pour l'alun.

➤ Le *Moringa oleifera* a été largement utilisé dans le traitement des différents types d'eaux de surfaces, la recherche faite par Nhut [101] vise à évaluer l'efficacité du traitement des eaux de surface en utilisant les sous-produits des graines de *Moringa oleifera* comme biocoagulant pour éliminer la turbidité et la matière organique naturelle. L'étude a révélé que le dosage optimal de biocoagulant était de 0,15 ml/L pour les échantillons des eaux de surfaces. Pendant la saison des pluies, les efficacités d'élimination de la turbidité à la rivière de Dong Nai au Vietnam (dans trois sites) variaient de 87.8 ± 2.9 à 93.3 ± 1.0 %, tandis que la tendance pour la saison sèche a été obtenue de 85.7 ± 2.5 à 94.3 ± 1.1 %, respectivement.

➤ Tawakkoly et al [104] ont utilisé l'extrait mucilagineux de *Salvia hispanica* (Chia) comme coagulant naturel actif pour le traitement du lixiviat de décharge collecté à l'usine d'engrais organiques de Gilan à l'Iran. La réduction de la DCO et la turbidité ont été obtenues à 39.76 % et 62.4 % dans des conditions optimales. Après 45 min de temps de contact en utilisant 40 g/L de *Salvia hispanica* et à pH 7.

➤ Aziz et al [105] ont révélé que le mécanisme de coagulation des particules polluantes pourrait être dû à l'adsorption explicite et au pontage via la liaison hydrogène.

➤ L'utilisation du cactus comme coagulant dans le traitement de l'eau a été rapporté par certains auteurs à savoir, Torres et al, Saenz et al et Zhang et al [78,88,106]. En outre, Miretzky et al [107] ont utilisé l'*Opuntia* comme biosorbant pour l'élimination des métaux lourds ex: le plomb. La plupart de ces travaux ont utilisé des eaux usées réelles ou simulées où la turbidité et la DCO ont prouvé l'efficacité du mucilage du cactus et de la poudre sèche des cladodes entières, comme agent coagulant flocculant [108–110].

➤ En revanche, *Opuntia ficus indica* a été identifié pour ses propriétés bioflocculantes dans le traitement de l'eau par Bouaouine et al [111]; cependant, son mécanisme sous-jacent et ses composés actifs n'ont pas été clairement identifiés. Des molécules flocculantes du cactus poudre dans des conditions alcalines ont été extraites à pH 10 puis précipitées dans des conditions neutres (pH 7). Le précipité a été fractionné par des systèmes d'ultrafiltration et analysé en utilisant une chromatographie en phase inversée et des

traitements enzymatiques. Cette approche a révélé que la quercétine et l'amidon constituent les agents actifs trouvés dans les parties fractionnées à ≤ 3000 et ≥ 10000 Da.

CHAPITRE III

MATERIELS ET METHODES

Introduction

Nous rappelons que l'étude a été réalisée sur trois différents rejets à savoir : un rejet de tannerie simulé à une solution colorée en bleu de méthylène, des lixiviats du centre d'enfouissement technique Bougharb de la commune d'Ibn Badis et des eaux usées de la station d'épuration de Ferjioua.

Dans le présent chapitre, nous allons présenter les différents protocoles expérimentaux adoptés au cours de cette étude ainsi que les méthodes et les techniques d'analyses et de caractérisation. Nous nous sommes aussi intéressées à la caractérisation physico-chimique et bactériologique des différents rejets sujets étudiés lors de ce travail de recherche.

3.1 Les biomatériaux

Au cours de nos essais, nous avons utilisé le cactus sous forme poudre et liquide (jus dilué à 10%), la poudre de caroube, les noyaux des dattes calcinés comme biocoagulant et biosobant.

3.1.1 Préparation du cactus poudre

Les feuilles du cactus (les raquettes ou cladodes) ont été récoltées de la région d'Ouled Arama, Oued Seguen, de la commune de Teleghma, située au sud-est de la wilaya de Mila à 67 km de Mila et à 36 km de Constantine, pendant la saison du printemps en mois de Mars 2018.



Figure 3. 1 : Champs du cactus de la région d'Oued Seguen.

La poudre des cladodes du cactus a été obtenue après les étapes suivantes :

- Nettoyage avec de l'eau distillée et élimination des impuretés adsorbées sur la surface externe,
- Découpage en petits morceaux d'environ 1cm²,
- Séchage des raquettes de cactus à l'air libre puis dans une étuve à 48°C pendant 48 heures,
- Broyage à l'aide d'un broyeur domestique de marque Bomann,
- Tamisage avec un tamis de diamètre de 63µm,
- La poudre obtenue (CP) est stockée dans un dessiccateur en vue de son utilisation.

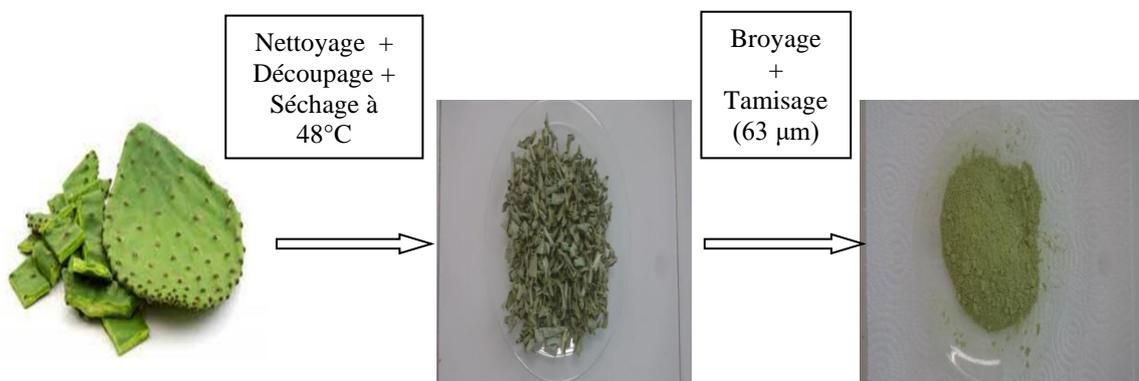


Figure 3. 2 : Préparation du cactus poudre

3.1.2 Préparation du jus de cactus dilué à 10 %

Le jus des cladodes du cactus a été obtenu après les étapes suivantes :

- Nettoyage avec de l'eau distillée et élimination des impuretés adsorbées sur la surface externe,
- Découpage en petits morceaux d'environ 1cm²,
- Mixage dans un ultra mixeur,
- Stockage dans une bouteille en verre au réfrigérateur à 4°C en vue de son utilisation.
- Le jus du cactus (CJ) utilisé lors de notre étude a été dilué à 10 %.

Le jus des feuilles de cactus est un liquide visqueux de couleur verte, miscible à l'eau, avec un pH = 6.5, de densité volumique de 1.008 kg/L et il contient environ 96 % d'eau. Il est relativement stable et a pu maintenir sa capacité de coagulation en dehors de tout système de stockage spécifique pendant plusieurs jours (figure 3.3).

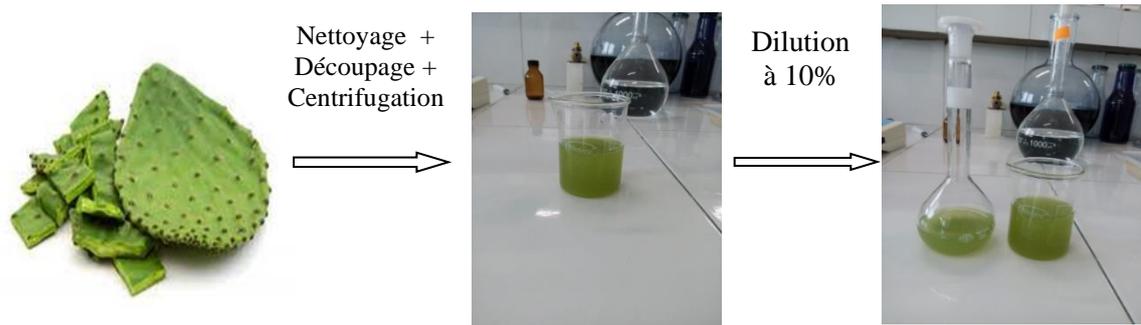


Figure 3. 3 : Préparation du jus de cactus (CJ).

3.1.3 Préparation de la poudre de caroube

Les gousses de caroube ont été récoltées de la région de Jijel, pendant la saison automnale au mois d'Octobre 2018.

Dans cette étude la poudre de la caroube a été utilisée comme biocoagulant dans le traitement du rejet du bleu de méthylène et un biosorbant dans un traitement complémentaire à celui de la biocoagulation/biofloculation par la poudre du cactus des lixiviats du CET de Bouharb dans le but d'avoir un effluent acceptable répondant aux normes des rejets exigées. Les étapes de la préparation étaient comme suit :

- Nettoyage des gousses par l'eau distillée,
- Séchage dans une étuve à 50 °C pendant 48 h,
- Élimination des grains du fruit manuellement,
- Broyage des gousses de la caroube par un broyeur domestique,
- Tamisage de la poudre par un tamis de diamètre de 63 μm ,
- Mettre la poudre (Car) dans un dessiccateur en vue de son utilisation.

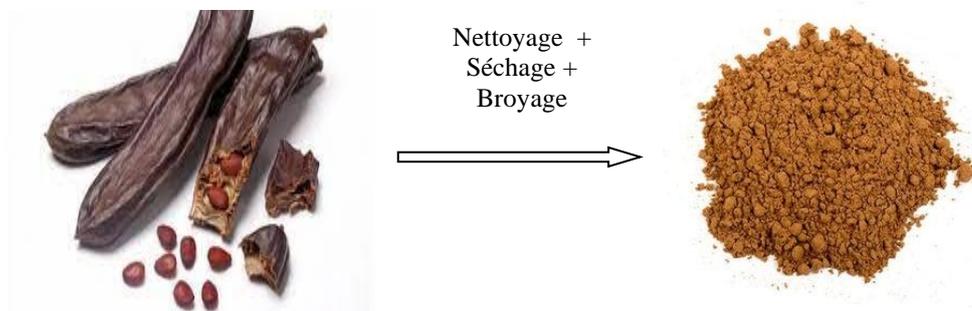


Figure 3. 4 : Préparation de la poudre de la caroube (Car).

3.1.4 Préparation du charbon des noyaux dattiers

Le charbon des noyaux dattiers a été obtenu en procédant les étapes suivantes :

- Lavage à l'aide de l'eau distillée chaude pour éliminer toutes les matières grasses,
- Séchage à l'air libre pendant 24 h,
- Calcination dans un four où la température a été élevée graduellement jusqu'à 550 °C pendant 1 heure,
- Broyage du charbon obtenu à l'aide d'un broyeur domestique,
- Tamisage à l'aide d'un tamis à 125 µm de diamètre,
- Stockage de la poudre des noyaux de datte calcinés (NDC) dans un dessiccateur en vue de son utilisation,
- Chauffage au four à 50°C pendant 15 minutes avant chaque utilisation.



Figure 3. 5 : Préparation du charbon à partir des noyaux de datte (NDC).

3.1.5 Préparation des extraits du cactus

Lors de la préparation des extraits du cactus, nous avons procédé à l'extraction par solvant organique. Classiquement, cette méthode consiste à faire passer, par solubilisation les substances à extraire dans un solvant. Généralement il s'agit d'un solvant organique, issu de la chimie du pétrole : cyclohexane, éther de pétrole, toluène...etc. La solubilisation peut être effectuée par différentes techniques, notamment l'infusion, la décoction et la macération. L'extraction des cladodes du cactus a été effectuée au sein du Laboratoire d'Obtention de Substances Thérapeutiques (LOST), au niveau de l'université Mentouri Constantine 1, sous l'assistance du Professeur KABOUCHE Zahia, en suivant les étapes d'extraction suivantes :

- ❁ Extraction solide / liquide du cactus poudre par macération à froid,
- ❁ Extraction liquide / liquide de l'extrait brut par un solvant.

a. La macération à froid

Une quantité de 950 g du CP est mise à se macérer dans un mélange hydro alcoolique (Éthanol/Eau, 80/20, v/v) pendant 25 h à température ambiante.

L'opération est répétée 3 fois, avec renouvellement du solvant où elle dure 48 heures et 72 heures pour la deuxième et la troisième fois. Elle est effectuée à froid pour éviter la dégradation des produits thermolabiles. Après la filtration, l'extrait hydro alcoolique récupéré est concentré sous pression réduite à une température de 37 °C [112] en utilisant un évaporateur rotatif (SCIOLOGEX, RE100- Pro).

b. Extraction liquide/liquide

L'extrait brut obtenu de la macération a subi une extraction liquide-liquide en utilisant des solvants de polarité croissante en commençant par le chloroforme puis l'acétate d'éthyle et en dernier le n-Butanol. Les phases organiques récupérées à chaque fois sont concentrées sous pression réduite à sec et pesées pour calculer les rendements. Le poids de l'extrait sec est déterminé par la différence entre le poids du ballon plein (après évaporation) et le poids du ballon vide [113]:

$$R (\%) = \frac{\text{masse de l'extrait sec}}{\text{masse du cactus poudre initial (950g)}} \times 100$$

Il est à noter que les solvants utilisés dans cette étude sont sans traitement préalable, le tableau (3.1) regroupe les solvants utilisés et leurs caractéristiques [114].

Tableau 3. 1 : Caractéristiques des solvants utilisés dans l'extraction du CP.

Solvant	Ethanol	Chloroforme	AC. d'éthyle	n-Butanol
Pureté	99.8 %	99 %	99.2 %	99.9 %
Point d'ébullition	78.37 °C	6.2 °C	77.1 °C	117.7 °C
Formule chimique	C ₂ H ₅ OH	CHCl ₃	C ₄ H ₈ O ₂	C ₄ H ₁₀ O
Constante diélectrique	24.5	4.81	1.88	17.5

Les activités biologiques ont été testées à partir de ces fractions.

Le protocole de l'extraction est détaillé dans l'annexe B. Le processus d'extraction de la poudre du cactus est résumé par l'organigramme reporté dans la figure suivante :

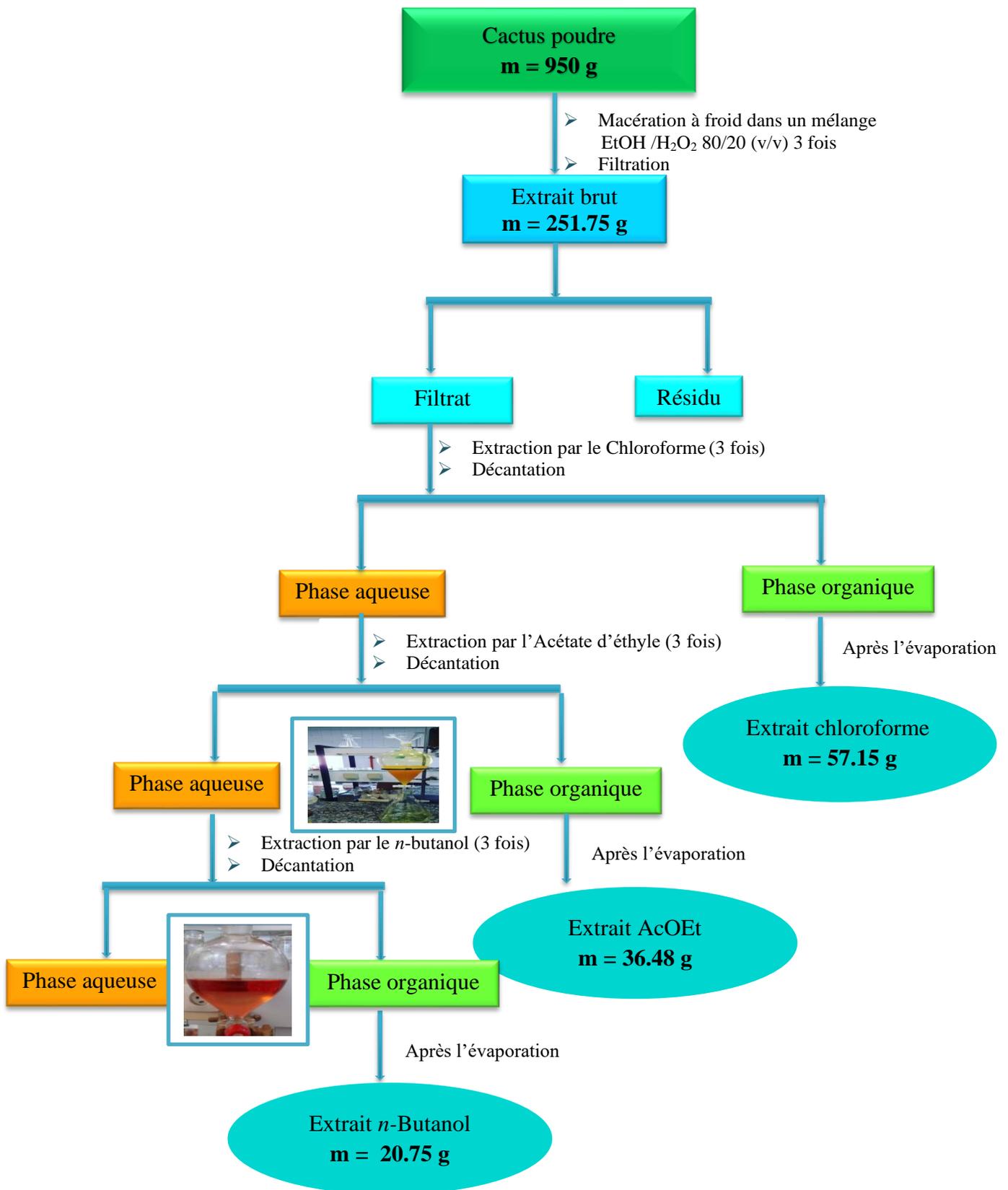


Figure 3. 6 : Extraction de la poudre du Cactus (CP).

3.2 Protocole des procédés de traitement

3.2.1 La Biocoagulation / Biofloculation

Une évaluation en laboratoire de la coagulation/floculation a été réalisée à l'aide d'un Jar test (WISE STIR JTM6C), un appareil classique à 6 postes entraînés en rotation avec une vitesse allant de 20 à 230 tr/min. Les essais ont été réalisés dans des béchers de 1000 mL en utilisant le protocole standard de la coagulation/floculation/décantation ; après l'ajustement du pH de la solution par HCl : 1 N ou NaOH : 1 N. La première étape ; la coagulation, est mise en œuvre en ajoutant des masses différentes du biocoagulant aux échantillons d'eaux, l'ensemble est mis sous agitation rapide afin d'assurer une bonne distribution du matériau. Pour la deuxième étape ; la floculation, on procède à une agitation lente pour but d'agrandir et consolider les mini floccs formés. Et finalement la troisième étape est une décantation naturelle afin de séparer les floccs formés du surnageant plus ou moins clair. Les vitesses et les durées d'agitation des trois étapes sont montrées dans le tableau (3.2). Après décantation, le surnageant est prélevé et les paramètres de pollution considérés à savoir : la DCO, la turbidité, et les phénols sont dosés. Les boues générées sont pesées et caractérisées.

Tableau 3. 2 : Procédure expérimentale de la coagulation/floculation.

Procédé	Paramètres critiques	Valeurs
Coagulation	Vitesse d'agitation rapide (rpm)	160
	Durée de l'agitation rapide (min)	5
Floculation	Vitesse d'agitation lente (rpm)	45
	Durée de l'agitation lente (min)	25
Décantation	Temps de décantation (min)	30

Les paramètres choisis à suivre pour chaque rejet sont montrés dans les diagrammes suivants :

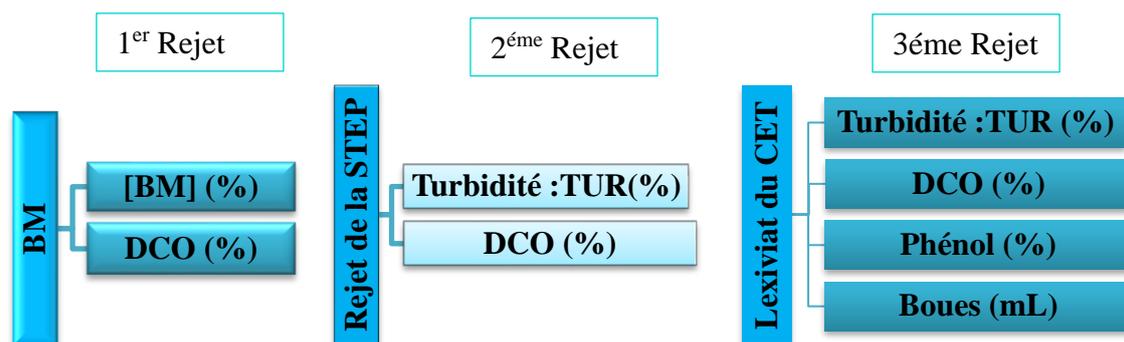


Figure 3. 7 : Les paramètres de pollution étudiés pour chaque rejet.

Les rendements des paramètres ont été calculés comme suit :

$$R(\%) = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100 \quad (3.1)$$

Où :

C_i : La valeur initiale du paramètre du rejet (avant le traitement) en mg/L,

C_f : La valeur finale du paramètre du rejet (après le traitement) en mg/L.

3.2.2 La Biosorption

Après le prétraitement des lixiviats par la biocoagulation/biofloculation, l'effluent obtenu n'est pas encore conforme aux normes des rejets, par conséquent nous avons proposé un traitement supplémentaire par biosorption pour atteindre les critères exigés par les autorités de la protection de l'environnement.

La poudre de la caroube (Car) a été choisie comme biosorbant suite à des études ultérieures réalisés dans le (LIPE) et la DCO est le paramètre de suivi de l'efficacité du traitement. Des tests avec les noyaux de dattes calcinés (NDC) et le charbon actif commercial (CA) ont eu lieu à titre de comparaison. La procédure expérimentale était comme suit :

- Mettre en contact 1g de chaque adsorbant avec 100 mL de l'effluent prétraité par biocoagulation dans une erlenmeyer ;
- Le mélange a été placé sous agitation avec une vitesse de 350 tr/min pendant différents intervalles de temps à une température ambiante 23 ± 2 °C,
- Des prélèvements ont été réalisés à différents temps de réaction (120 min),
- Les échantillons prélevés ont été centrifugés pour séparer les particules solides du biosorbant de la solution,
- La concentration en DCO du surnageant a été déterminée.

Les capacités de sorption de la DCO ont été calculées par la relation suivante :

$$q_t = \frac{(C_0 - C) \times V}{m} \quad (3.2)$$

Où q_t est la capacité de sorption (mg/g),

C_0 et C : sont respectivement la concentration initiale et résiduelle de l'adsorbat (mg/L),

V : est le volume de la solution effluent (L),

m : est la masse du biosorbant utilisé (g).

Les rendements (R) de l'élimination de la DCO par adsorption ont été calculés suivant l'équation (3.3)

$$R (\%) = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100 \quad (3.3)$$

3.3 Techniques de caractérisation physicochimique

Plusieurs techniques ont été exploitées dans ce travail pour déterminer les propriétés physico-chimiques des biomatériaux et des boues produites après le traitement par coagulation/floculation pour chaque rejet car ces dernières peuvent nous renseigner sur les phénomènes mis en jeu. Aussi, une caractérisation des rejets étudiés avant et après le traitement s'est avérée indispensable afin d'évaluer l'efficacité des biomatériaux proposés.

3.3.1 Caractérisation physicochimique des effluents

Pour le dosage des paramètres de pollution des effluents étudiés (rejet du bleu de méthylène, du CET de Bougharb, ou de la STEP de Ferjioua), nous nous sommes renvoyés à la procédure du Code de Bonnes Pratiques [115].

Cette caractérisation avant - après est importante afin d'évaluer l'efficacité du traitement. Ceux que nous avons considéré sont : le pH, la conductivité, la température, la turbidité, la DCO, la DBO₅, les MES, les orthophosphates, l'azote ammoniacal, les nitrates, les chlorures, les métaux lourds (Cu, Zn, Fe, Pb et Cd) et le phénol. Leurs protocoles sont présentés en annexes C.

Outre l'élimination des polluants, les sous-produits de la coagulation/floculation sont les boues produites et qui sont prises en compte dans cette étude, car celles-ci peuvent affecter la faisabilité économique et technique de la méthode proposée. Les boues produites lors du traitement physico-chimique des eaux polluées, sont constituées par des matières organiques, des minéraux, des solides initialement présents en suspension, ainsi que des composés nouveaux formés suite à l'ajout éventuel des réactifs chimiques. La quantité et les caractéristiques des boues produites lors du processus de coagulation-floculation dépendent fortement du coagulant utilisé et des conditions opératoires. La

production de boue a été estimée à partir de son volume (mL) humide après décantation au fond des béchers du jar-test.

3.3.2 Caractérisation physicochimique des biomatériaux

Une caractérisation qualitative des biomatériaux (la poudre du cactus, la caroube et les noyaux des dattes calcinés) a été réalisée par les techniques décrites ci-dessous dont les principes et les modes opératoires sont regroupés en annexe D.

➤ Détermination du pH de point de charge Zéro pH_{pzc}

Les points de charge nulle des biomatériaux ont été déterminés selon la méthode décrite par Ferro-Garcia et al [116]. Une masse de 0.15 g du biomatériau considéré a été mis en suspension dans 20 ml de solution de NaCl (0.1M). Le pH initial de la solution a été ajusté à des valeurs définies de 2 à 12 en utilisant des solutions de HCl et de NaOH. La suspension a été scellée et laissée s'équilibrer à 100 tr/min dans un agitateur à 25 °C pendant 24 h. Après la centrifugation des solutions, le pH final du surnageant est mesuré (pH_f). Le pH de point de charge zéro pH_{pzc} est dérivé de la courbe $\Delta pH = pH_i - pH_f = f(pH_i)$, c'est le pH auquel la courbe croise la ligne, $pH_{initial} = pH_{final}$. Il nous donne le point isoélectrique.

➤ Identification et dosage des fonctions de surface.

Le dosage des fonctions de surface tel que les fonctions acides, les fonction basiques, les groupements carboxyliques, phénoliques et lactoniques des biomatériaux a été effectué selon la méthode de Boehm [117] qui correspond au titrage acido-basique des groupements fonctionnels de surface. Des échantillons de biomatériau (1g) ont été mis en contact avec 50 ml de NaOH (0.1M) et 50 ml HCl (0.1M) pour la détermination des fonctions de surface basiques et acides, respectivement. La solution est agitée pendant 4 jours à une vitesse de 150 tr/min à température ambiante puis centrifugée. L'excès de base ou d'acide a été titré en retour sur 10 ml de filtrat au moyen d'une solution d'HCl ou de NaOH de concentration 0.1M, en présence de deux gouttes de phénolphaléine comme indicateur coloré. Cette méthode permet de calculer l'acidité et l'alcalinité totale d'un matériau adsorbant, en faisant la somme respective des groupements fonctionnels acides et basiques. Les résultats du dosage sont exprimés en mmol. g^{-1} de matériau.

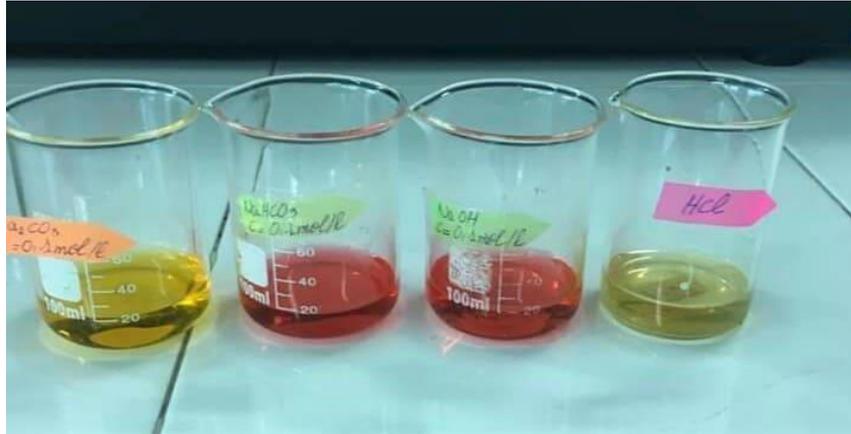


Figure 3. 8 : Dosage des fonctions de surface par la méthode de Boehm.

➤ **Détermination des indices des biomatériaux**

✿ **Indice d'iode :** est la quantité de mono chlorure d'iode, exprimée en grammes d'iode adsorbée par g du support. L'indice d'iode permet de mesurer le contenu des micropores d'un adsorbant. Cet indice de rétention caractérise les zones accessibles à toute particule de taille inférieure ou égale à celle de la molécule d'iode. En particulier les micropores accessibles aux petites particules responsables des goûts ou des odeurs. Dans cette étude la poudre des cladodes du cactus (CP), la poudre de la caroube (Car) et les noyaux de datte calcinés (NDC) sont considérés.

L'indice d'iode peut être calculé par la formule suivante :

$$I_d = \frac{(V_b - V_s)N(126.9)\left(\frac{15}{10}\right)}{m}$$

Avec :

$V_b - V_s$: différence du volume de titrage de l'essai blanc et de l'essai avec le biomatériau en (ml de thiosulfate de sodium 0.1 N),

N : normalité de la solution de thiosulfate de sodium en (N),

126.9 : la masse atomique d'iode,

m : la masse du biomatériau en (g).

✿ **Indice de phénols :** L'indice du phénol est le nombre de milligrammes du phénol adsorbé par un gramme de charbon actif lorsque la concentration à l'équilibre du phénol est égale à 1 mg/L [33]. Ce paramètre de rétention permet d'évaluer l'existence ou non de mésopores sur la surface du biomatériau. Il est calculé par l'expression suivante :

$$q_{phénol} = (C_0 - C_e) \times V/m$$

Avec :

$q_{phénol}$: La capacité d'adsorption (mg/g) ;

C_0 : La concentration initiale de l'adsorbant (mg/L) ;

C_e : la concentration à l'équilibre en soluté dans la solution (mg/L) ;

V : le volume de la solution (L) ;

m : la masse de l'adsorbant (g).

✿ **Indice de bleu de méthylène** : Il est défini comme étant la masse en milligramme, de solution du bleu de méthylène retenue par 1 g du biomatériau. L'indice du bleu de méthylène ou la capacité d'adsorption est calculé à l'aide de la relation ci-après :

$$q_{bm} = \frac{(C_i - C_e)V}{m}$$

C_i : concentration initiale de la solution du bleu de méthylène 50 mg/l,

C_e : concentration résiduelle de la solution du bleu de méthylène,

V : volume de la solution du bleu de méthylène 50 ml,

m : la masse du biomatériau 1g.

3.4 Techniques de caractérisation spectroscopique

Il est nécessaire d'effectuer différentes caractérisations dans le but de déterminer la composition d'un échantillon et de doser les éléments le constituant. Différentes techniques peuvent être considérées tel que : la spectroscopie U-V, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), la diffraction de rayons X (DRX) pour la caractérisation structurale et la microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à la spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDS), pour l'étude des états de surfaces. L'absorption atomique a été utilisée pour le dosage des métaux lourds en solution. Nous présentons les différentes techniques auxquelles nous avons eu recours pour caractériser nos échantillons.

3.4.1 Spectroscopie UV-VIS

La spectrophotométrie est une méthode analytique quantitative qui consiste à mesurer l'absorbance ou la densité optique d'une substance chimique donnée en solution. Plus cette substance est concentrée plus elle absorbe la lumière (relation entre la concentration et l'absorbance). Lorsqu'un faisceau lumineux monochromatique (une longueur d'onde fixe) de longueur l et intensité I_0 traverse une solution (exemple le bleu de méthylène + eau) les molécules dissoutes vont absorber une quantité de la lumière incidente, l'intensité de la lumière transmise I sera inférieure à celle de la lumière incidente I_0 . La fraction de la lumière incidente absorbée par une substance de concentration C contenue dans une cuve de longueur l est donnée par la loi de Beer-Lambert :

$$A = \log (I_0/I) = \epsilon lC$$

Les spectres UV-Vis et les maxima d'absorption correspondants ont été mesurés sur un spectrophotomètre JASCO V630, dans la gamme de longueurs d'onde allant de 190 à 1100 nm, avec une vitesse de balayage de 8000 nm/min. L'équipement dispose de double faisceau avec un monochromateur simple. Les mesures ont été réalisées dans des cellules de haute précision de 10 mm en quartz à température ambiante. Le dosage de la concentration du bleu de méthylène est fait à 664 nm par étalonnage et celui de la DCO est réalisé à 600 et 420 nm.

3.4.2 La spectroscopie d'absorption atomique

L'absorption atomique (SAA) est une méthode d'analyse très précise et particulièrement sensible utilisée pour la détermination de la concentration des minéraux en solution. Chaque élément a un nombre spécifique d'électrons associés à son noyau. La configuration orbitale normale et la plus stable des électrons est appelée état de base. Lorsque qu'une énergie est fournie à un atome, ce dernier l'absorbe et adopte une configuration électronique appelée état d'excitation. Cet état est instable et l'atome retourne immédiatement à son état de base libérant ainsi une énergie lumineuse. Lors du procédé d'absorption atomique l'énergie fournie à l'atome, provient d'une source lumineuse appelée lampe à cathode creuse. L'atome dans son état de base absorbe l'énergie lumineuse à une longueur d'onde spécifique et passe à un état d'excitation. Un détecteur mesure la quantité de lumière absorbée et un signal électronique est produit en fonction de l'intensité lumineuse. Ce signal est traité et la quantité d'analyte dans l'échantillon est déterminée en fonction de l'absorbance mesurée.

Chaque atome a son propre schéma distinct de longueurs d'onde auxquelles il absorbera de l'énergie, en raison de la configuration unique des électrons dans sa couche externe. Cela permet une analyse qualitative d'un échantillon. La concentration est calculée sur la base de la loi de Beer-Lambert. L'absorbance est directement proportionnelle à la concentration de l'analyte absorbé pour l'ensemble de conditions existant. la concentration est généralement déterminée à partir d'une courbe d'étalonnage, obtenue à l'aide d'étalons de concentration connue [118].

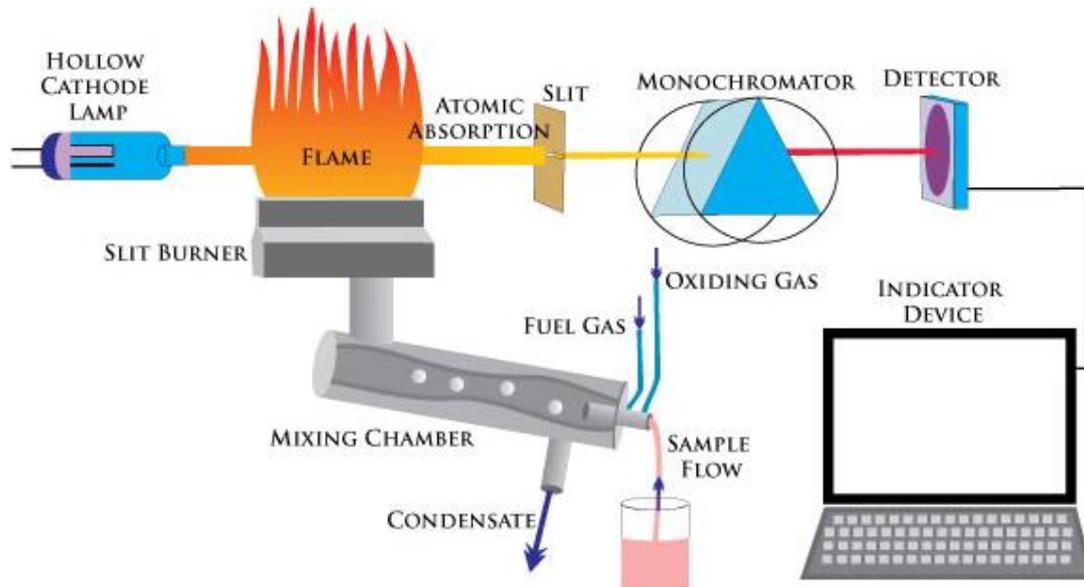


Figure 3. 9 : Principe et fonctionnement de la spectroscopie d'absorption atomique (SAA)

Un spectrophotomètre d'absorption atomique de marque SHIMADZU modèle AA7000 équipé d'un capteur de vibration et de lampe pulsée pour la correction du fond a été utilisé dans cette recherche. Il présente une optique de qualité sur le concept 3D double faisceau. Le système optique est conçu pour obtenir le maximum de performance sur chaque élément à mesurer grâce à un ajustement optimal de l'intensité lumineuse et du filtre digital du faisceau lumineux, tout en utilisant des composants optiques qui réduisent les pertes lumineuses.



Figure 3. 10 : Spectrophotomètre d'absorption atomique (SHIMADZU modèle AA7000)

3.4.3 La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

Une étude de caractérisation des biomatériaux et des boues produites est menée par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier FTIR, pour identifier les groupements

fonctionnels et les molécules qui apparaissent et/ou qui disparaissent lors de l'élimination de la pollution colloïdales par biocoagulation.

L'analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) a été réalisée en appliquant un spectromètre infrarouge de marque JASCO et de modèle FT/IR-4600, sa gamme spectrale s'étend de 350 à 7800 cm^{-1} , équipé d'un détecteur de haute sensibilité et sa résolution maximale est de 0.7 cm^{-1} .



Figure 3. 11 : Spectromètre infrarouge de marque JASCO et de modèle FT/IR-4600

Le principe de l'IRTF repose sur l'absorption du rayonnement infrarouge lorsque la longueur d'onde (l'énergie) du faisceau est égale à l'énergie de vibration de la molécule. Elle permet via l'absorption des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, de déterminer la présence de certaines fonctions chimiques dans la matière. Il existe deux principaux types de vibrations : les élongations (stretching) le long de l'axe de la liaison, et les déformations (bending) occasionnant une modification de l'angle entre deux liaisons adjacentes, dans le plan ou hors du plan. Ces élongations et déformations peuvent être symétriques ou asymétriques [119].

3.4.4 Diffraction des rayons X sur poudre

La Diffraction des Rayons X (DRX) est une technique de caractérisation des matériaux cristallisés, qu'ils soient massifs, sous forme de poudre ou de dépôts. C'est une méthode d'analyse physico-chimique qualitative et quantitative. Cette technique est communément utilisée pour l'identification de la nature de chaque phase cristalline au sein d'un échantillon mais aussi de remonter à la structure du système analysé (paramètres de maille, positions atomique, l'orientation des grains, leur taille, leurs défauts ainsi que leur état de contraintes) [120]. Le principe de cette technique consiste à appliquer un rayonnement rigoureusement monochromatique (une seule longueur d'onde des rayons X ($0.1 < \lambda < 10$

nm)) sur un échantillon solide orienté ou non. Le rayonnement pénètre le cristal, il y a absorption d'une partie de l'énergie et excitation des atomes avec émissions de radiations dans toutes les directions. Une partie du faisceau incident est diffractée par les atomes sous forme d'un rayonnement X de même longueur d'onde. Si les rayonnements diffusés sont en phase, l'intensité du rayonnement X réémise sera observable et formera un faisceau cohérent diffracté qui pourra être détecté.

L'analyse de nos échantillons a été réalisée à partir de la plateforme d'élaboration des matériaux et fabrication ENP Constantine, en utilisant un diffractomètre à rayon X de marque BRUKER.

L'objectif de l'utilisation de cette technique d'analyse dans notre travail est la détermination de la composition minérale des biomatériaux et examiner sa structure (amorphe, semi-cristalline ou cristalline). Elle permet ainsi de nous indiquer la présence connaître des sels minéraux associés tels que le Ca^{2+} et le Mg^{2+} ce qui nous conduit à mieux interpréter le processus de biocoagulation/biofloculation.

3.4.5 Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique d'observation structurale de la matière utilisant un faisceau d'électrons. C'est une technique capable de produire des images en haute résolution (trois dimensions) de la surface d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électrons-matière. Les électrons primaires, issus du canon à électrons, impactent la surface de l'échantillon et sont diffusés de manière élastique et inélastique (figure (3.12)), la zone d'interaction prend la forme d'une poire d'environ $1 \mu m^3$. Certains électrons sont diffusés de manière élastique, c'est-à-dire en conservant leur énergie cinétique : ce sont les électrons dits « rétrodiffusés ». Au cours de la rencontre avec la matière, certains électrons primaires cèdent une partie de leur énergie cinétique aux atomes, provoquant l'ionisation de l'atome par éjection d'un électron secondaire. L'énergie des électrons secondaires étant faible (quelques électron-volts), seuls les électrons venant des couches superficielles ressortent de la matière. L'atome ainsi ionisé se désexcite, un électron d'une couche supérieure descend occuper la place laissée vide, ce qui provoque soit l'émission d'un photon X (émission secondaire), soit celle d'un électron Auger [119]. Les analyses des échantillons ont été faites au niveau du Plateau Technique en Analyses Physicochimiques « PTAPC Biskra CRAPC », réalisées par un microscope électronique à balayage de marque thermo SCIENTIFIC (Prisma E) de largeur intérieure

340 mm, 12 ports couplé à un spectroscope à rayons X à dispersion d'énergie (EDS). Le traitement des images a été effectué par le logiciel NIS-Element F2.20.

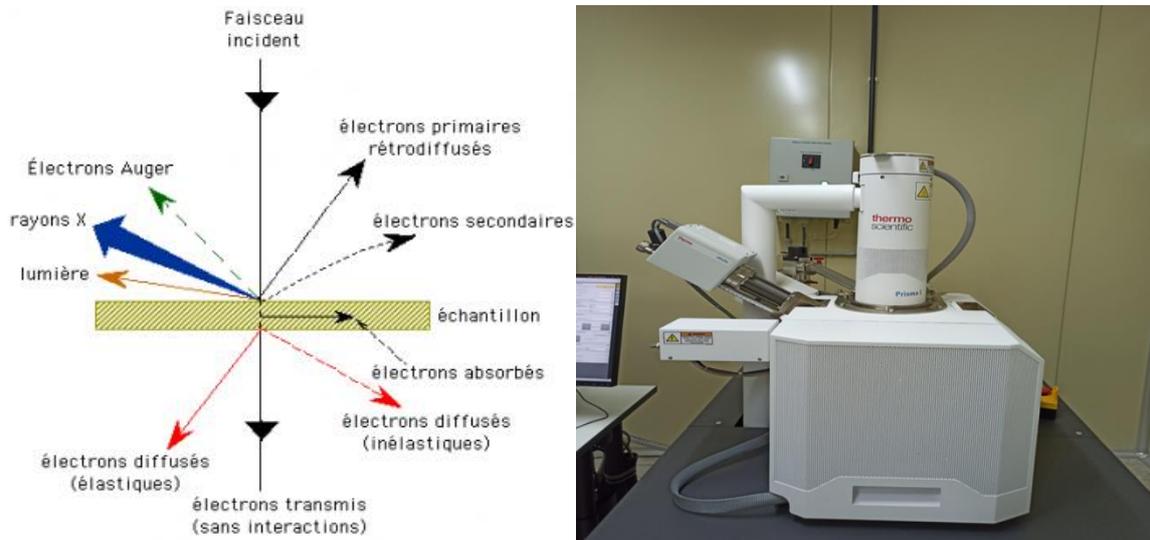


Figure 3. 12 : MEB de marque thermo SCIENTIFIC (Prisma E).

3.4.6 Analyse BET

La théorie de Brunauer-Emmett-Teller (BET) vise à expliquer l'adsorption physique des molécules de gaz sur une surface solide et sert de base à une technique d'analyse importante pour la mesure de la surface spécifique des matériaux. Dans notre recherche, nous sommes intéressés à mesurer la surface spécifique de la poudre du cactus et de la caroube pour se renseigner sur un probable mécanisme de sorption. L'analyse BET a été effectuée au niveau de la plateforme d'élaboration des matériaux et fabrication (ENP Constantine), en utilisant un analyseur de sorption de gaz automatisé de marque QuantaChrome instrument, modèle Autosorb iq-mp/xr.

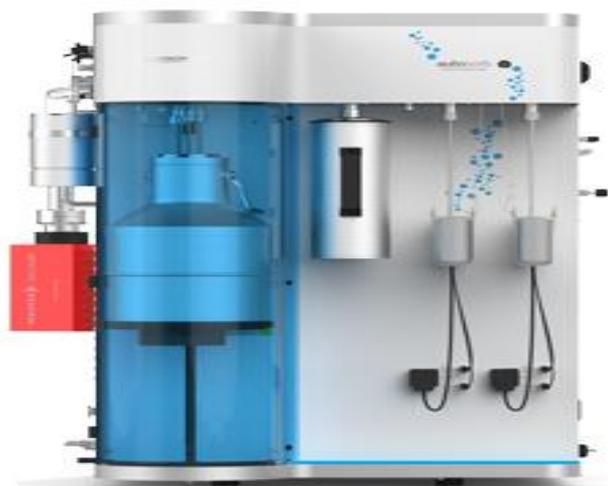


Figure 3. 13 : Analyseur de surface et de distribution de la taille des pores.

3.5 Caractérisation et analyses bactériologiques

Des échantillons prélevés des eaux usées et des lixiviats brutes et traités ont été analysés pour la recherche des germes indicateurs de la pollution à savoir : les coliformes totaux (CT), *Escherichia coli* (E. Coli), Streptocoques fécaux (SF) et anaérobies sulfitoréducteurs (ASR). Notre étude a visé la détermination de l'efficacité du traitement sur la qualité bactériologique des rejets.

Le dénombrement des bactéries a été fait par la technique de l'ensemencement en milieu liquide pour la détermination du nombre le plus probable (NPP) de la table de Mac Grady. L'analyse bactériologique a été faite du point de vue qualitatif et quantitatif par :

- Recherche et dénombrement des Coliformes Totaux par la méthode du nombre le plus (NPP) par inoculation de tubes en milieux liquides ISO 9308-1 (2014),
- Recherche et dénombrement des *Escherichia–Coli* par la méthode du nombre le plus (NPP) par inoculation de tubes en milieux liquides.
- Recherche et dénombrement des Streptocoques fécaux par ensemencement en milieu liquide pour détermination du nombre le plus probable (méthode en tubes) (ISO 7899-2).
- Recherche et dénombrement des anaérobies sulfito-réductrices à 37°C (NFT 90-415) (annexe K).

Les analyses bactériologiques ont été réalisées au laboratoire de contrôle de qualité physicochimique et bactériologique de SEACO à Ain Samara. (Bulletin d'analyse bactériologique en annexe L.

3.6 Dosage des protéines des cladodes du cactus par la méthode de BRADFORD

Le dosage des protéines a été effectué au laboratoire de génétique biochimie et biotechnologies végétales. Université Frères Mentouri Constantine, en utilisant la méthode de BRADFORD. Deux étapes ont été suivies :

3.6.1 Extraction des protéines totales

Les protéines totales ont été extraites en suivant la méthode donnée par Laemmli (1970) modifiée par PAYLE. 25 milligrammes de l'échantillon (cladodes du figuier de barbarie en poudre) ont été homogénéisés dans 200 µl de tampon d'extraction Tris-NaCl (1 M Tris-HCl pH= 6.8, Glycérol, Bleu de bromo-phénol et eau permutée). Le mélange a été vortexé pendant 2 min puis a été agité à température ambiante pendant deux heures. Le mélange

a été centrifugé à une vitesse de 12000 rpm pendant 15 min. Les surnageants ont été transférés dans de nouveaux tubes pour le dosage des protéines par le réactif de BRADFORD.

3.6.2 Dosage des protéines avec le réactif BRADFORD

La méthode de Bradford est un dosage colorimétrique, basé sur le changement d'absorbance (la mesure se fait à 595 nm), se manifestant par le changement de la couleur du bleu de Coomassie G-250 après liaison (complexation) avec les acides aminés basiques (arginine, histidine, lysine) et les résidus hydrophobes des acides aminés présents dans la ou les protéines.

La forme cationique (libre) du colorant est rouge et possède un spectre d'absorption maximal estimé historiquement à 465-470 nm¹. La forme anionique (liée à une protéine par interactions hydrophobes) du colorant est bleue, absorbant à 595 nm. Le changement d'absorbance est proportionnel à la quantité de colorant lié, indiquant donc la concentration en protéines dans l'échantillon (le protocole détaillé de la méthode en annexe M).

3.7 Les différents types de rejets étudiés

Afin d'évaluer l'efficacité de notre matériau naturel vis à vis différents types de rejets liquides, nous l'avons testé sur trois effluents modèles à savoir :

- ✿ Effluent de tannerie simulé par un rejet synthétique contaminé par le bleu de méthylène (BM),
- ✿ Effluent réel des lixiviats issus du centre d'enfouissement technique (CET) de Bougharb située à Ibn Badis, Constantine.
- ✿ Effluent réel issu de la station d'épuration des eaux usées urbaines (STEP) de Ferdjioua.

➤ *Techniques de prélèvement d'un échantillon représentatif*

Le fondement légal de la procédure de l'échantillonnage des eaux usées de la STEP ou bien des lixiviats est fixé par l'article 13, 1^{er} paragraphe du Code de l'inspection de la prévention, la constatation, la répression des infractions et de la responsabilité environnementale [121]. Pour l'échantillonnage des eaux usées (soit celles de la STEP ou du CET), nous renvoyons à la procédure du Code de Bonnes Pratiques [115].

Après l'identification des récipients de prélèvement ; le lieu, les points et la date du prélèvement sont répertoriés sur une étiquette de prélèvement, nous avons préparé

l'équipement de protection nécessaire : des gants, une paire de bottes... etc. Selon les directives, le matériel d'échantillonnage, de remplissage et les jerricans de transport ont été rincés une fois avec de l'eau savonneuse, trois fois avec de l'eau du robinet, puis deux fois avec de l'eau distillée. Pendant l'échantillonnage, cinq rinçages des jerricans par l'échantillon sont effectués pour s'assurer que tous les contaminants sont éliminés.

3.7.1 Rejet 1 : Effluent de textile synthétique contenant du bleu de méthylène

L'effluent coloré modèle a été préparé à l'aide du bleu de méthylène (C.I.52015, BIOCHEM, Chemopharma) dont leurs caractéristiques physico-chimiques sont présentées dans le tableau (3.3). Il représente le composé typique d'un rejet liquide d'une société de tannerie de textile. Il a été synthétisé en dissolvant le colorant dans l'eau, à une concentration variant de $C_0 = 10$ mg/L à 50 mg/L. Il s'agit d'une concentration similaire à celle d'un rejet liquide réel [122–124]. Ce colorant est choisi comme modèle représentatif d'une molécule de référence des polluants organiques de taille moyenne. Sa concentration en solution a été déterminée à l'aide de la spectrophotométrie UV-visible.

Tableau 3. 3 Caractéristiques chimiques du Bleu de méthylène.

Colorant modèle (Bleu de méthylène)	M_w (g/mol)	pKa	λ_{max} (nm)	Charge
Chlorure de méthylthionium	319.85	3.8	660	+

Le bleu de méthylène (ou chlorure de méthylthionium) est un composé organique cationique basique dont la formule chimique est bis-(diméthylamino)-3,7 phénazathionium chlorure, de formule brute: $C_{16}H_{18}ClN_3S$ (Figure (3.14)). C'est une molécule organique dérivé de la phénothiazine. Il est soluble dans l'eau (50 g/L à 20°C) et légèrement dans l'alcool (10 g/L, éthanol à 20°C).

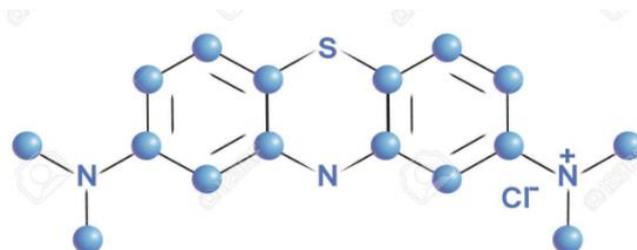


Figure 3. 14 : Structure moléculaire du bleu de méthylène [125].

Le bleu de méthylène absorbe les longueurs d'onde dans le domaine visible [590 nm - 690 nm]. Son maximum d'absorption se situe autour de 664 nm (figure (3.15)) qui correspond essentiellement à la lumière orange : il apparaît de la couleur complémentaire : bleu.

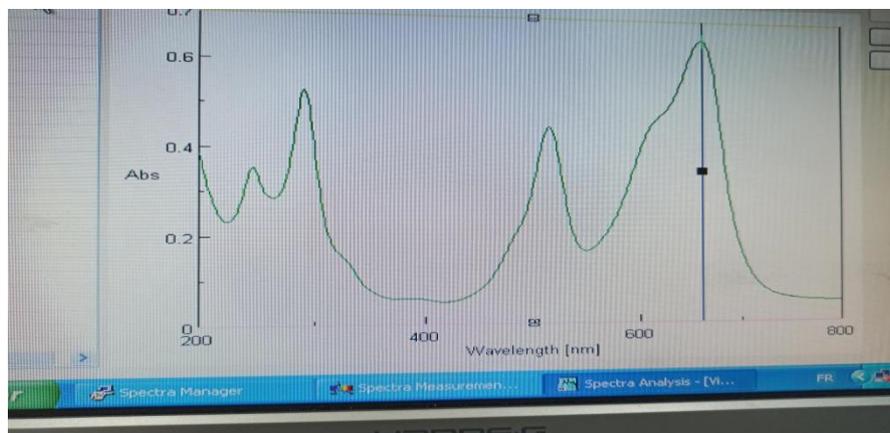


Figure 3. 15 : Spectre d'absorbance du bleu de méthylène (BM).

Pour la détermination de la concentration résiduelle du Bleu de Méthylène par l'UV-visible, la courbe d'étalonnage est présentée sur la figure (3.16).

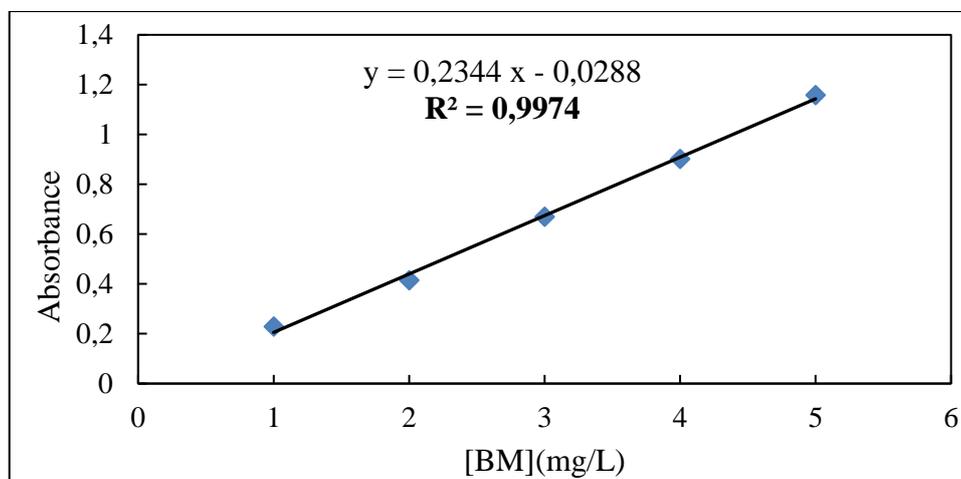


Figure 3. 16 : Courbe d'étalonnage du Bleu de méthylène.

3.7.2 Rejet 2 : Les lixiviats du CET Bougharb de la commune d'Ibn Badis

➤ L'échantillonnage

Tous les échantillons du CET utilisés dans la présente étude ont été collectés de la même lagune (1) à quatre points différents A, B, C, et D (source ponctuelle) (figure (3.17)) à des moments différents.

Tableau 3. 4 : L'échantillonnage des lixiviats du CET

Lieu du prélèvement	Centre d'Enfouissement Technique Bougharb d'Ibn Badis EL heria.
Points du prélèvement	Lagune N° 1 : A, B, C et D. Sous la surface de l'eau ; à -10 cm environ sans approcher trop près du fond
Date du prélèvement	11/04/2019
Matériel de prélèvement	Seau avec corde
Matériel de conservation	Récipients en plastique (jerricans) avec une large ouverture sans conservateur

La température et le pH des lixiviat de la décharge ont été mesurés instantanément, et les échantillons ont été stockés dans des jerricanes et immédiatement livrés au laboratoire, conservés à 4 °C dans une réfrigération en plaçant une étiquette de stockage sur les bouteilles (contenant les informations nécessaires).

**Figure 3. 17 :** Les points de collecte des échantillons du CET Bougharb

➤ **Caractérisation physicochimique des lixiviats du CET de Bougharb**

La composition chimique du lixiviat est spécifique à chaque décharge. En effet, elle varie fortement en fonction de la nature et l'âge de la décharge, du type de déchets et de leur degré de décomposition, du mode de mise en décharge, de la nature du site d'enfouissement et des conditions climatiques.

Tableau 3. 5 : Caractérisation physicochimique des lixiviats du CET de Bougharb

Paramètres	Unités	Valeur	Norme
pH	/	8.19	6.5-8.5
Température	°C	21.2	
Turbidité	NTU	120	/
Conductivité	ms/cm	10.08	130
Couleur	/	Maron	/
Odeur	/	Forte	/
DCO	mg/L(O ₂)	6720	120
DBO ₅	mg/L(O ₂)	450	40
DCO/DBO ₅	/	14.92	/
NO ₃ ⁻	mg/L	1.64	/
NH ₄ ⁺	mg/L	10.08	/
PO ₄ ³⁻	mg/L	1.31	/
CL ⁻	mg/L	7350	7
Phénols	mg/L	5490	0.5
Cu	mg/L	59.6	/
Pb	mg/L	1	/
Zn	mg/L	3.20	/
Fe	mg/L	180.19	/
Cd	mg/L	1.25	/

Le lixiviat du centre d'enfouissement de Bougharb est de couleur brune noirâtre en raison probablement de la présence des substances humiques [126] et d'une odeur fécale. L'examen des valeurs moyennes des paramètres physicochimiques rassemblés dans le tableau (3.5) montre que le lixiviat étudié présente une charge polluante élevée et diversifiée. En effet, la conductivité électrique moyenne (CE) est de 10.08 mS/cm, indiquant la forte minéralisation du lixiviat. Cette dernière est principalement attribuable aux paramètres suivants : les chlorures (6850 mg/L), les orthophosphates (1.31 mg/L), l'ammonium (10.08 mg/L) et les nitrates (1.64 mg/L). Les échantillons prélevés ont une turbidité élevée (120 NTU) en raison de l'âge de la décharge et sa stabilisation [127]. Ils présentent un caractère basique avec une valeur moyenne de pH de 8.19, ces caractéristiques sont similaires à celles des lixiviats étudiés par Rabahi et al [128]. Donc nous pouvons conclure que les lixiviats du CET Bougharb ont une charge minérale et organique élevée.

Généralement la réaction critique dans les lixiviats des décharges municipales est la dégradation des matières organiques pour produire du dioxyde de carbone (CO₂) et une petite quantité d'ammoniac (NH₃) qui entraîne en outre la formation d'ions ammonium (NH₄⁺) et d'acide carbonique (H₂CO₃). L'acide carbonique se dissocie facilement pour produire des cations hydrogène (H⁺), des anions bicarbonate (HCO₃⁻) et bicarbonates

(CO_3^{2-}), qui influencent le niveau du pH du système. De plus, le pH du lixiviat est également influencé par la pression partielle du gaz carbonique généré qui entre en contact avec le lixiviat. Les matières dissoutes et les gaz modifient le pH de l'eau naturelle du côté acide ou alcalin. Les pH inférieurs à 7 sont généralement des eaux plus douces et l'acidité est due aux acides carbonique, humique, fulvique et à d'autres acides organiques. Un pH supérieur à 7 peut transporter une plus grande charge de substances dissoutes. La nature alcaline du lixiviat est un indicateur du stade de maturité du site d'immersion [129,130].

Concernant la charge organique, les teneurs moyennes en DCO et DBO_5 sont respectivement de 6720 mg/L (O_2) et 450 mg/L (O_2), avec un rapport DCO/ DBO_5 de 14.92, ce qui indique que les lixiviats du CET sont à la phase intermédiaire, voire à sa fin [131] et ils montrent une présence croissante de contaminants de haut poids moléculaire, c'est-à-dire de composés bio-récalcitrants, associés à une très faible biodégradabilité ($\text{DCO}/\text{DBO}_5 > 5$). Les valeurs élevées de la concentration en phénols avec une moyenne de 5.49 g/L sont probablement dus à la lixiviation prolongée et à la libération du phénol soluble à partir des déchets solides, un processus qui peut persister pendant plusieurs décennies [132] et constitue une des principales raisons du traitement des lixiviats avant leur rejet dans le milieu naturel. Par ailleurs, le potentiel redox est aussi un paramètre important à mesurer car il conditionne le développement de certaines réactions, notamment l'établissement des différentes phases de dégradation qui se déroulent majoritairement en milieu réducteur. Le processus de biodégradation et les réactions physicochimiques permettent la dégradation des substances organiques et immobilisent les métaux non dégradables. Les métaux et les substances inorganiques sont soit retenus dans leur état d'origine, soit adsorbés sur des surfaces ou encore présents sous forme de précipités. Ainsi, la phase de maturation traduit la fin des phénomènes de biodégradation, avec une transformation des métabolites internes en CO_2 et CH_4 par méthanogènes. En général, la complexation des espèces métalliques a lieu au cours de l'acidogenèse et celle-ci précipite au cours de la méthogenèse [133]. Pour les lixiviats du CET de Bougharb, le potentiel redox est à sa valeur minimale, les espèces métalliques précipitent, ceci montre que ces effluents liquides se trouvent dans les conditions réductrices (baisse de l'oxygène). L'absence d'Oxygène dissous (O_2) dans les lixiviats et les faibles valeurs du potentiel d'oxydoréduction indique et confirme que le phénomène d'anaérobiose est prédominant dans les lixiviats du CET étudié [134]. Dans ces derniers, la présence de métaux lourds tels que Cu, Pb, Zn, Fe et Cd est significative, leur concentration se situe au-dessus du niveau réglementaire en Algérie [135]. Elle est attribuée au type de déchets solides déversés sur

ces site tel que les boites de conserve, les batteries, textiles, matières plastiques, peintures, produits cosmétiques, médicaments ...etc [136].

En Algérie, des normes n'ont pas encore été établies pour les lixiviats de décharge, mais dans ce travail, nous nous sommes référés à la norme actuelle pour les rejets d'effluents liquides industriels [135] étant donné que les jus de décharge ou les lixiviats sont assimilables à des rejets industriels complexes [10]. A partir de l'analyse de tous les résultats des caractéristiques physicochimiques, on peut les classer comme lixiviats stabilisés, compte tenu de leur rapport de biodégradabilité DCO/ DBO₅ = 14.92 [137] et le pH basique pH= 8.19 [138].

➤ Analyses bactériologiques des lixiviats du CET de Bougharb

Le nombre total de bactéries ; le nombre des coliformes totaux (CT), d'Escherichia coli (EC) et les streptocoques fécaux (SF) et les anaérobies sulfitoréductrices (ASR) dans les échantillons des lixiviats collectés brutes est présenté dans la tableau (3.6).

Tableau 3. 6 : Caractérisation des lixiviats du CET de Bougharb.

Germes recherchés	Coliformes totaux	E-coli	Streptocoque fécaux	Clostridium
NPP (germes/mL)	1.24 10 ³	3.8 10 ¹	2.1 10 ²	Indéterminé
Norme Algérienne [139]	10 germes/ml	10 germes/ml	/	/

Les paramètres bactériens, tels que les coliformes totaux, (E-coli), et les streptocoques fécaux, qui servent d'indicateurs de pollution fécale et d'organismes pathogènes, sont également très importants à explorer car la santé humaine est la principale préoccupation. L'identification spécifique des bactéries pathogènes est extrêmement difficile. Les résultats montrés sur la figure (3.18) révèlent que des lixiviats du CET Bougharb présentent une charge bactérienne très forte. Les niveaux d'indicateurs bactériens dans les échantillons sont plus ou moins variant d'un minimum de 3.8 10¹ germes/ml à un maximum de 2.1 10³ germes/ml, dont le dénombrement des coliformes totaux (CT) montre une teneur de (1.24 10³), une valeur nettement supérieure à la norme qui est de 10 germes/ml, recommandée par l'OMS pour la réutilisation des eaux traitées en irrigation [139,140]. Une valeur élevée de E. Colis a été détectée 3.8 10¹ germes/ml, pour les streptocoques fécaux une teneur de (2.1 10³) est obtenue.

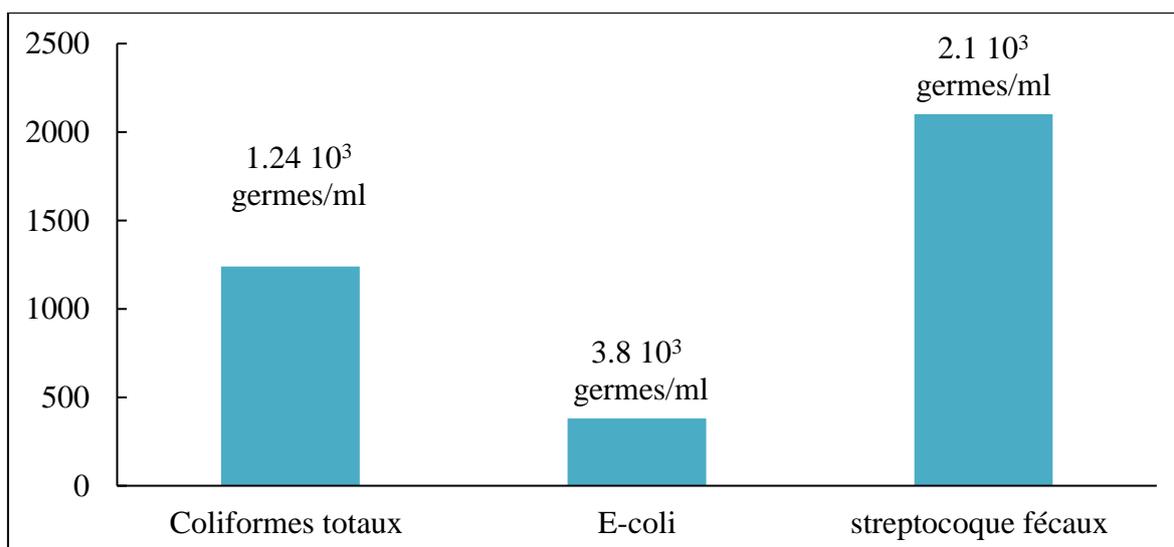


Figure 3. 18 : Caractérisation bactériologique des lixiviats du CET Bouharb d'Ibn Badis

➤ **Dysfonctionnement du système de lagunage mis en marche au CET Bouharb**

Le système de traitement adopté au niveau du CET Bouharb d'Ibn Badis est le lagunage en implantant trois lagunes en séries sensées réduire le taux de la pollution d'une lagune à une autre arrivant à la troisième où l'eau à son point de sortie devrait répondre aux normes exigées à la qualité de l'eau rejetée dans le milieu naturel. Afin d'évaluer l'inefficacité du traitement de ce système mis en place et qui est en cours, nous avons procédé à des analyses des échantillons prélevés au niveau des trois lagunes. Les résultats recueillis sont regroupés dans le tableau (3.7).

Tableau 3. 7 : Caractérisation des trois lagunes des lixiviats du CET de Bouharb

Paramètre	Unité	Lagune 01	Lagune 02	Lagune 03	Norme Algérienne
Ph	/	8.04	8.24	7.68	6.5-8.5
Température	°C	14.6	14.9	14.9	30
Conductivité	ms/cm	10.08	10.15	10.34	/
Turbidité	NTU	120	45	9	/
O ₂	mg/L	7.31	8.03	8.15	/
Potentiel redox	mV	-91.6	-98.5	-103.4	/
DCO	mgO ₂ /l	6720	4560	3000	130
DBO ₅	mgO ₂ /l	450	240	70	40
DBO ₅ /DCO	/	0.066	0.052	0.023	/
NO ₃ ⁻	mg/l	1.64	3.23	0.88	/
NH ₄ ⁺	mg/l	10.08	912.6	435.6	/
PO ₄ ³⁻	mg/l	1.31	2.62	1.04	/
Phénols	mg/l	5490			0.5
Chlorures	mg/l	7350			7

D'après le tableau, Nous remarquons qu'il y a un dysfonctionnement du système de traitement par le procédé du lagunage déjà installé dans le CET, presque toutes les valeurs dépassent les normes Algériennes, ceci peut être due à plusieurs causes, parmi lesquelles on peut citer :

- ✿ Une surcharge organique ; Forte concentration en azote, phosphore, calcium ou magnésium... etc.
- ✿ Un effluent septique fermentescible (développement de bactéries photosynthétiques du soufre),
- ✿ Une limitation de la pénétration de lumière,
- ✿ Une communication avec la nappe (mauvaise étanchéité),
- ✿ Un mauvais entretien et envasement de la première lagune.

L'objectif de notre étude est de proposer un système de traitement intégré par la coagulation/floculation au moyen de biomatériaux (biocoagulant), remédiant au traitement inefficace pour protéger le milieu naturel environnant. Aussi nous proposons des matériaux naturels pour pallier aux effets néfastes de coagulants chimiques, et arriver à un degré de traitement adéquat répondant aux normes exigés pour ce type de lixiviat.

3.7.3 Rejet 3 : Les eaux usées de la station d'épuration urbaine de Ferjouioua

➤ L'échantillonnage

Les échantillons des eaux usées de la STEP de Ferdjouioua ont été prélevés selon la même procédure adopté pour les lixiviats et qui est décrite au paragraphe (3.7).

Tableau 3. 8 : Échantillonnage des eaux usées de la STEP de Ferdjouioua.

Lieu du prélèvement	STEP d'Ain Beidha Aheriche, Ferjouioua
Points du prélèvement	Bassin de stockage, après le prétraitement mécanique (dérailleur, dessableur et déshuileur). Sous la surface de l'eau, à -10 cm environ sans approcher trop près du fond
Date du prélèvement	08/03/2019
Matériel de prélèvement	Seau avec corde
Matériel de conservation	Récipients (jerricans) en plastique avec une large ouverture sans conservateur

➤ Caractérisation physicochimique des eaux usées de la STEP de Ferdjouioua.

Toutes les analyses effectuées ont été répliqué 3 fois et la valeur moyenne des paramètres est indiquée dans le tableau (3.9).

Tableau 3. 9 : Caractéristiques des eaux usées de la STEP de Ferjioua.

Paramètres	Unité	Valeurs moyennes	Normes
Turbidité	NTU	45	/
pH	/	7.60	6.5-8.5
Température	°C	14.7	30
Conductivité	$\mu\text{s cm}^{-1}$	1961	/
Oxygène dissous	mg L^{-1}	9.17	/
Ortho-phosphate (PO_4^{-2})	mg L^{-1}	0.626	/
Nitrate (N-NO_3^-)	mg L^{-1}	0.91	/
Ammonium (N-NH_4^+)	mg L^{-1}	2.7	/
Matière en suspension	mg L^{-1}	338	/
DCO	$\text{mg L}^{-1}(\text{O}_2)$	602	130
DBO ₅	$\text{mg L}^{-1}(\text{O}_2)$	100	40
COD/BOD ₅	/	6.02	/

Nous remarquons que les valeurs du pH et de la température sont acceptables selon les normes standards. Une concentration élevée des MES est souvent liée à la forte charge de matières organiques et minérales. La charge de pollution exprimée en termes de DBO₅ et DCO, correspondant à 100 mg/L et 602 mg/L respectivement, est assez élevée par rapport à celle des eaux usées domestiques en Algérie donc des eaux de la STEP de Ferdjioua, peuvent être classées comme eaux usées urbaines fortement polluées. La valeur du coefficient de biodégradabilité des eaux de la STEP qui est de 6.02 supérieur à 5, montre un faible degré de biodégradabilité considérant l'effluent difficilement biodégradable, voire non biodégradable. Ceci signifie que cet effluent est à prédominance industrielle avec des matières organiques peu biodégradables. Ce ratio nous aide donc à prendre la bonne décision pour réaliser un prétraitement physicochimique tel que la coagulation/floculation, moyennant des matériaux naturels, qui aide à éliminer les particules récalcitrantes aux traitements biologiques en le rendant réalisable et plus efficace.

➤ Analyses bactériologiques des eaux usées de la STEP de Ferdjioua

Les résultats des analyses microbiologiques sont présentés sur le tableau (3.10).

Tableau 3. 10 : Caractéristiques bactériologiques des eaux usées de la STEP de Ferdjioua.

Germes recherchés	Coliformes totaux	E-coli	Streptocoque fécaux	Clostridium
NPP (germes/ml)	$4.04 \cdot 10^1$	$2.2 \cdot 10^1$	$2.4 \cdot 10^2$	Indéterminé

Les eaux usées de la STEP sont de mauvaise qualité bactériologique, d'après le tableau on peut confirmer la présence de divers germes, notamment les coliformes totaux, E. Coli et

les streptocoques fécaux en nombre très important ($2.4 \cdot 10^2$ germes/ml) ce qui indique une contamination fécale dans l'eau. Ceci peut engendrer des maladies gastro-intestinales relativement graves (figure (3.19)).

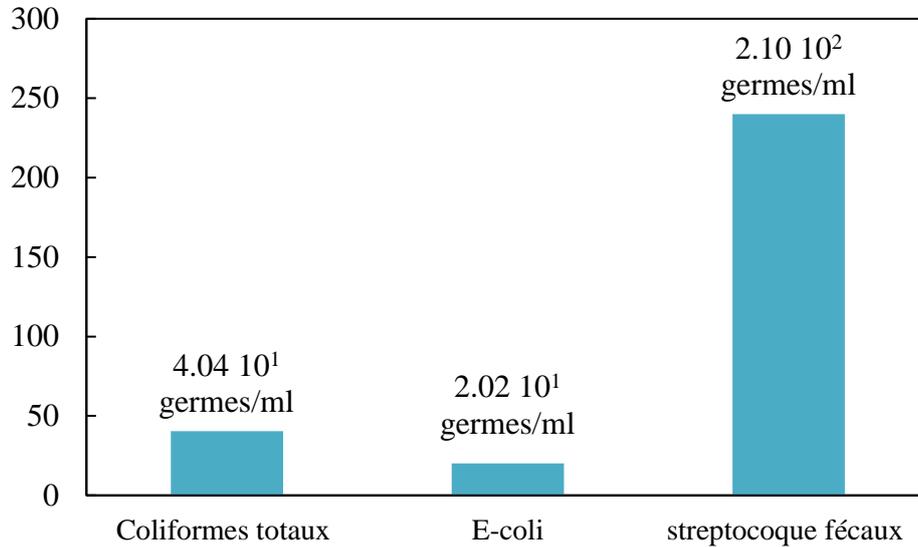


Figure 3. 19 : Caractérisation bactériologiques des eaux usées de la STEP de Ferdjioua.

3.8 Optimisation du procédé de la coagulation/floculation par la méthodologie des surfaces de réponse (MSR)

Cette optimisation a pour but de l'évaluation du processus de la biocoagulation/biofloculation avec des variables d'entrée ou de test (facteurs tel que : le pH et la dose du biocoagulant), et avec des variables de sortie mesurées, (réponses tel que : la DCO, la turbidité, les phénols et le volume des boues produites). Si les variables d'entrée du processus varient, les sorties varieront, même si la variation ne peut être due qu'à des effets aléatoires ou à du bruit. La question est de savoir quelles variables d'entrée (facteurs) sont à l'origine de la majorité de la variabilité de la sortie (réponses), en d'autres termes, quels facteurs sont les « moteurs » significatifs ? Il est souhaitable de répondre à la question de savoir d'où vient la variabilité (appelée aussi « sensibilités ») avec une dépense de ressources optimale dont le but de l'optimisation est de trouver la meilleure solution pour un critère spécifique ou une performance du système étudié et/ou une combinaison de critères (optimisation multi-objective) [141].

3.8.1 Les plans d'expérience

Dans la démarche habituelle, on progresse pas à pas et on s'arrête à la première solution satisfaisante. A l'opposé, un plan d'expériences permet de mieux comprendre les phénomènes où :

- ✿ Les paramètres sont hiérarchisés, leur sens de variation est connu,
- ✿ L'influence des paramètres est étudiée et quantifiée,
- ✿ Les interactions sont mises en évidence et les réponses sont modélisées.

Ces connaissances permettent d'optimiser le système étudié et d'enrichir la base de données.

Ultérieurement, les informations recueillies pourront orienter d'autres études. La méthode des plans d'expériences cherche à déterminer une relation entre deux types de grandeurs :

- La réponse : qui correspond à la grandeur physique étudiée ;
- Les facteurs : qui correspondent aux grandeurs physiques modifiables par l'expérimentateur et sensées influencer sur les variations de la réponse.

L'optimisation des paramètres significatifs dans le procédé de la coagulation / floculation par la méthode classique comprend la variation d'un seul facteur tandis que tous les autres facteurs sont maintenus fixes à un ensemble spécifique de conditions. C'est une opération extrêmement longue (elle nécessite de nombreuses expériences), coûteuse, incapable d'atteindre le véritable optimum en raison de la négligence de l'interaction entre les variables [142]. Ces limitations de la méthode conventionnelle peuvent être surmontées en appliquant des techniques de conception expérimentale statistique utilisant la méthodologie de surface de réponse (MSR) [143].

La méthode des plans d'expériences peut être utilisée dans deux types d'investigations :

- Les études de criblage ou screening, cette dernière permet de déterminer, parmi les facteurs recensés par l'expérimentateur, ceux qui ont une influence statistiquement non négligeable sur les variations de la réponse. On procède ainsi implicitement à une simplification du problème,
- Les études de modélisation et optimisation afin d'obtenir un modèle représentatif (les plans des surfaces de réponse ou les plans factoriels complets).

Parmi les plans d'expériences les plus importants on cite : le plan Box-Behnken, le plan de Doehlert, les plans composites centrés, les plans uniformes, et les plans D-optimaux,

- Les plans de mélanges des plans d'expériences que l'on utilise lorsque l'on étudie des produits composés de plusieurs constituants. L'objectif est de trouver la loi qui régit une ou plusieurs réponses en fonction de la composition du mélange.

3.8.2 Les plans composites centrés

Dans la présente étude, on a utilisé comme outil fiable de modélisation le plan composite à face centrales en anglais Central Composite Faced Design (*CCFD*), c'est un type de plan composite centré avec une valeur d'alpha de 1. Le plan composite centré est constitué d'un plan factoriel complet, complété par des points au centre du domaine d'étude et d'un plan en étoile. Dans ce plan, les points étoiles se trouvent au centre de chaque face de l'espace factoriel figure (3.20).

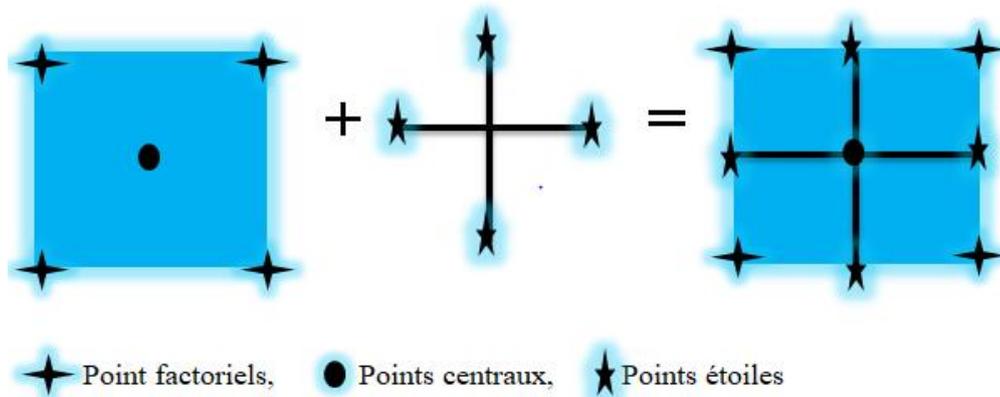


Figure 3. 20 : Le plan composite à face centrée

Le *CCFD* permet d'explorer la partie possible du domaine expérimental à comparer aux autres plans qui ont des contraintes qui limitent l'accès à certaines régions du domaine d'étude ($\alpha > 1$). α est calculé comme suit :

$$\alpha = \sqrt[4]{n_f} \quad (3.4)$$

Le nombre total des essais à réaliser (n) est calculé en effectuant la somme des éléments suivant :

- Des essais du plan factoriel (n_f) ;
- Des essais du plan en étoile (n_e) ;
- Des essais au centre du domaine d'étude (n_0).

De ce fait, le nombre des essais pour un plan composite est donné par l'équation suivante :

$$n = n_f + n_e + n_0 \quad (3.5)$$

Dans une application de la méthodologie de surface de réponse (MSR), les variations de la réponse sont calculées en fonction des facteurs et interactions précédemment jugés influents. Cette étude est davantage quantitative, le but étant de déterminer comment la réponse varie. Nous cherchons dans ce travail à traduire la dose du biocoagulant et le pH au rendement de réduction des paramètres de pollution tel que la DCO, la turbidité et les phénols à travers des modèles quadratiques. Pour cela nous utiliserons la méthode des plans d'expériences pour l'étude des surfaces de réponses qui nous permettra d'obtenir des modèles de la forme suivante [Goupy, 99] :

$$Y_i = b_0 + \sum_{i=1}^k b_i x_i + \sum_{i=1}^k b_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=2}^k b_{ij} x_i x_j \quad (3.6)$$

Avec : Y_i : La réponse prédite ;

b_0 : Constante ;

b_i : Les coefficients associés aux termes linéaires ;

b_{ij} : Les coefficients associés aux interactions d'ordre 1 ;

b_{ii} : Les coefficients associés aux termes quadratiques ;

x_i et x_j : sont les variables indépendantes ;

k : désigne le nombre de facteurs x_i pris en considération dans le modèle.

3.8.3 Application des plans d'expériences

Les étapes de la démarche se déroulent dans un ordre à savoir :

a. Définition des objectifs et des réponses :

Nous avons vu que les plans d'expériences peuvent répondre à deux sortes de problèmes et que la construction du plan dépend étroitement de l'objectif visé. Il est donc capital de définir l'objectif de l'étude ainsi que la réponse observée de façon précise.

L'objectif de notre étude est :

- ✿ La modélisation mathématique du phénomène de la biocoagulation/ biofloculation par un polynôme de degré plus ou moins élevé.
- ✿ L'optimisation des paramètres influençant le phénomène pour un objectif d'éliminer le maximum de pollution qui correspond à un ensemble de réponses : la turbidité, la DCO, les phénols et le volume des boues produites.

b. Choix d'une stratégie expérimentale :

Choisir une stratégie expérimentale consiste à évoquer la/les méthodes à mettre en œuvre afin d'apporter des éléments de réponse aux questions que se posent les expérimentateurs. Pour cela, le choix du plan d'expérience à mettre en œuvre dépend du problème posé. Dans cette thèse, seul le type de plan d'optimisation sera abordé.

c. Définition des facteurs

Après avoir précisé les objectifs d'une étude et les réponses qui la caractérisent, il est nécessaire de définir les facteurs, c'est-à-dire les variables sur lesquelles l'expérimentateur va agir pour varier la réponse(s), qui sera restituée au travers d'un modèle.

d. Définition du domaine expérimental

La définition du domaine expérimental découle directement de l'étape précédente, à savoir de la définition des facteurs et de leurs modalités. En effet le domaine est défini comme étant l'ensemble des combinaisons réalisables à partir des modalités des facteurs.

e. Construction du plan d'expériences

La construction d'un plan d'expériences pour l'étude des effets des facteurs peut s'appuyer sur deux grandes familles de critères :

- Les critères d'orthogonalité, la construction des plans se fait à partir de règles combinatoires.
- Les critères d'optimalité, la construction des plans se fait à partir de règles algorithmiques.

f. Expérimentation

Pour chaque essai, on doit respecter les modalités des facteurs indiquées dans la matrice de conception.

g. Analyse globale des résultats d'essais

L'analyse globale des résultats d'essais permet notamment :

- D'apprécier la variation des réponses observées au cours du plan d'expériences c'est-à-dire de s'assurer d'un écart significatif entre les valeurs minimales et maximales de la réponse observée,
- De détecter des valeurs suspectes et procéder à une reproduction d'expérience le cas échéant,

- De repérer une combinaison des modalités des facteurs dont les résultats peuvent se révéler industriellement intéressants, indépendamment de l'estimation et de la comparaison des effets des facteurs.

h. Analyse mathématique des résultats d'essais

L'analyse mathématique des résultats d'essais a pour objectif de calculer les coefficients du modèle et par la suite les résidus qu'engendre ce modèle. La méthode des moindres carrés, utilisée dans le calcul des coefficients du modèle, est basée sur la minimisation de la somme des carrés de ces résidus.

i. Analyse statistique du modèle

L'analyse statistique du modèle est l'étape principale de l'analyse des résultats. Elle se base dans certains cas sur les données de l'analyse mathématique. Nous avons effectué l'analyse statistique par l'analyse de la variance appelée « Analysis of Variance » dans la littérature anglo saxonne ; son appellation est couramment abrégée en ANOVA. Le principe de l'analyse de la variance est de subdiviser la variation totale en une composante factorielle relative à l'équation de régression ou au modèle utilisé, et une composante résiduelle, la première devant être testée par rapport à la deuxième. Les composantes factorielles et résiduelles seront mathématiquement représentées par des carrés moyens, c'est-à-dire des variances.

En définitif, l'intérêt de l'analyse de la variance est de pouvoir tester de manière absolue l'influence des facteurs sur les variations d'une réponse donnée.

Tableau 3. 11 : Analyse de la variance (ANOVA)

Source variance	de	Somme des carrés (SC)	Degré de liberté	Carré moyens (CM)	F
Régression		SCM	p-1	$\frac{SCM}{p-1}$	$\frac{SCM}{\frac{p-1}{N-p}}$
Résiduels		SCRES	n-p	$\frac{SCER}{N-p}$	
Totale		SCT	n-1		

$$\text{Avec :} \quad \text{SCM} = \sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - \bar{y})^2 \quad (3.7)$$

$$\text{SCRES} = \sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2 \quad (3.8)$$

$$\text{SCT} = \text{SCM} + \text{SCRES} \quad (3.9)$$

➤ **Test de student (*t*)**

Pour vérifier et confirmer la signification de chacun des coefficients, il est recommandé d'utiliser le test de Student comme outil de validation. Plus la valeur de *t* de Student est grande, plus le coefficient correspondant est significatif (dans notre cas $t_{(15, 0.05)} = 2.12$ et $t_{(7, 0.05)} = 2.37$).

➤ **La valeur de probabilité du coefficient (*p*)**

La valeur de probabilité *p* permet d'évaluer la qualité de l'ajustement et d'examiner l'efficacité et la signification statistique du modèle. Si la valeur de *p* est supérieure à 0.05, on peut conclure que les termes du modèle n'ont pas eu d'effet significatif sur la réponse prédite.

➤ **Le test F de Fisher-Snedecor**

Le rapport de variation de Fisher (valeur *F*) est le rapport entre le carré moyen du modèle et l'erreur résiduelle, qui est une mesure statistique utilisée pour savoir dans quelle mesure, les facteurs représentent la variation des données par rapport à leur moyenne [25].

$$F_{\text{obs}} = ((SCM/(p - 1))/(SCER/(N - p))) \quad (3.10)$$

Le modèle est approprié pour prédire les résultats expérimentaux, lorsque la valeur *F* est supérieure à la valeur tabulée de la distribution F_{critique} avec (*p* - 1) et (*n* - *p*) degrés de liberté dans le modèle à un risque α [26].

Deux cas peuvent se présenter :

- ✿ $F_{\text{obs}} > F_{\text{critique}}$, on rejette l'hypothèse de linéarité du modèle ;
- ✿ $F_{\text{obs}} < F_{\text{critique}}$, on accepte l'hypothèse de linéarité du modèle avec la confiance (1- α).

➤ **Le coefficient de détermination**

Ce coefficient traduit la contribution du modèle dans la restitution de la variation de la réponse observée. Par définition, le coefficient de détermination appartient à l'intervalle [0,1].

$$R^2 = \frac{SCM}{SCT} = \frac{\sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - \bar{y})^2}{\sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2} \quad (3.11)$$

Où :

SCM : La somme des carrés des erreurs entre les réponses estimées et la moyenne des réponses mesurées ;

SCT : La somme des carrés des écarts entre les mesures de la réponse et leur moyenne.

Il faut recourir à l'utilisation du coefficient de détermination ajusté R^2 ajusté. Ce coefficient tient compte du nombre de coefficients présents dans un modèle et se calcule à partir de la relation (3.12) :

$$R_{adj}^2 = 1 - \left(\frac{\frac{SCER}{n-p}}{\frac{SCT}{n-1}} \right) \quad (3.12)$$

j. Analyse graphique du modèle

L'analyse graphique des résultats d'essais permet une restitution plus visuelle des résultats d'essais et de leur interprétation. Deux types d'analyse graphiques ont été effectués :

- Tracé des effets moyens et des interactions,
- Graphe d'adéquation du modèle.

k. Validation du modèle et des informations obtenues

Enfin, la dernière étape de l'étude concerne la validation du modèle qui est primordiale afin de capitaliser, par la suite, les résultats et les conclusions du plan d'expériences.

CHAPITRE IV

CARACTERISATION DES BIOMATERIAUX ET DES BOUES GENEREES

PARTIE I : CARACTERISATION DES BIOMATERIAUX

Introduction

La caractérisation quantitative et qualitative des biomatériaux utilisés dans cette étude à savoir : la poudre du cactus, la poudre de la caroube, est très importante car elle nous procure des informations indispensables à la compréhension des interactions mises en jeu dans le phénomène de la biocoagulation. La caractérisation de la poudre des cladodes du cactus (CP), de la poudre de caroube (Car), et des noyaux de datte calcinés (NDC) a été réalisé d'une manière physicochimique et spectroscopique, et les différentes méthodes considérées sont : pH_{PZC} , bohème pour les fonctions de surfaces, la spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (IRTF), la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à la spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDS).

4.1 Critères de choix des biomatériaux

Les critères de choix d'un matériau sont très importants à définir afin de se situer par rapport aux matériaux de référence et de pouvoir apprécier leur particularité et performance. Parmi les critères pour lesquels nous nous sommes intéressés aux cladodes du figuier de barbarie, nous citons :

- Sa nature mucilagineuse,
- Il n'est pas coûteux, disponible et existe en abondance.
- Il n'est pas exploité dans des domaines précis.
- Il est facile à préparer.
- Les boues générées sont biodégradables.
- Ses sous produits pourront servir d'engrais en agriculture vu sa composition.
- Il possède une activité coagulante/floculante par sa texture gélatineuse.

Pour la caroube, malgré sa timide utilisation dans l'agroalimentaire, il reste un matériau naturel très abondant en Algérie, il n'est pas exploité d'une manière effective.

Des résultats d'investigations ultérieures avec ces deux biomatériaux sur des eaux synthétiques, nous ont encouragés à entreprendre cette étude appliquée pour la dépollution des rejets réels.

4.2 Caractérisation physicochimique des biomatériaux

4.2.1 Détermination du pH charge Zéro pH_{PZC}

C'est le pH de la solution en équilibre avec le matériau, et qui correspond à la valeur du pH pour laquelle la charge nette de la surface des adsorbants est nulle (une densité de charge électrique totale nulle) [144]. Ce paramètre est très important dans les phénomènes d'adsorption, surtout quand des forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes de rétention. Les résultats de la détermination du pH_{PZC} de la poudre du cactus, de la poudre de caroube et des noyaux des dattes calcinés sont représentés sur la figure suivante :

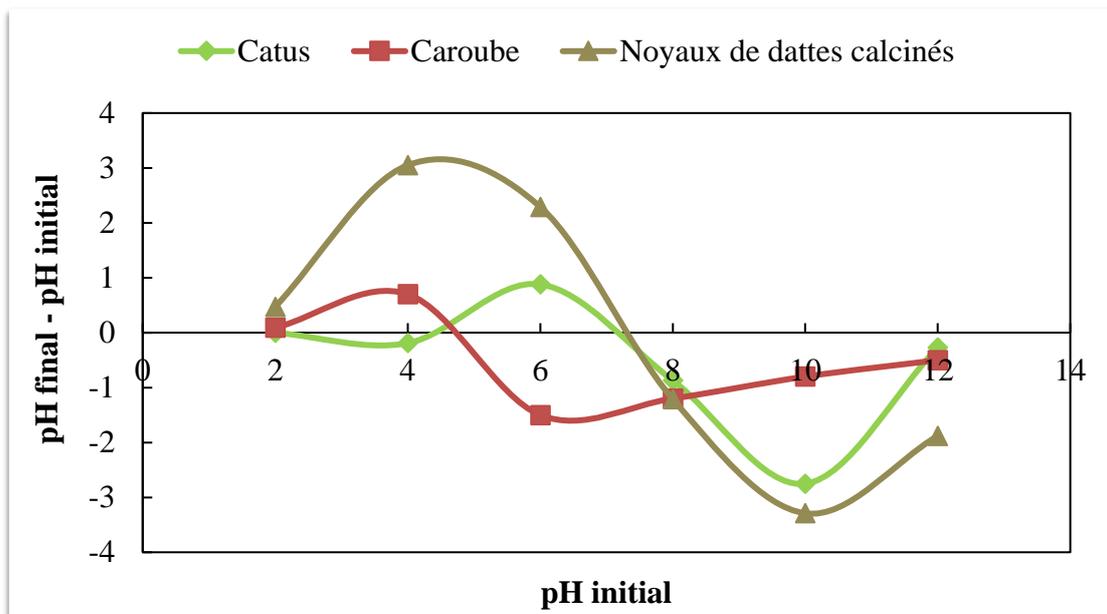


Figure 4. 1 : pH du point de charge zéro des biomatériaux.

D'après la figure (4.1) les points où le $pH_{final} - pH_{initial} = 0$ sont :

- La poudre du cactus (CP) : $pH_{pzc} = 4.5$ et $pH_{pzc} = 7.1$,
- La poudre de caroube (Car) : $pH_{pzc} = 4.78$,
- La poudre des noyaux de dattes calcinés (NDC) : $pH_{pzc} = 7.48$.

✿ $pH < pH_{pzc} \rightarrow$ les groupes fonctionnels de la surface du biomatériau seront protonés par un excès de protons H^+ de la solution, ils deviennent chargés positivement (le biomatériau est attracteur d'adsorbat chargé négativement).

- * $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$ → les groupes fonctionnels de la surface du biomatériau seront déprotonés par la présence des ions OH^- de la solution, ils seront chargés négativement (le biomatériau est attracteur d'adsorbat chargé positivement). A la lumière de ces résultats nous pourrions tracer les répartitions suivantes :

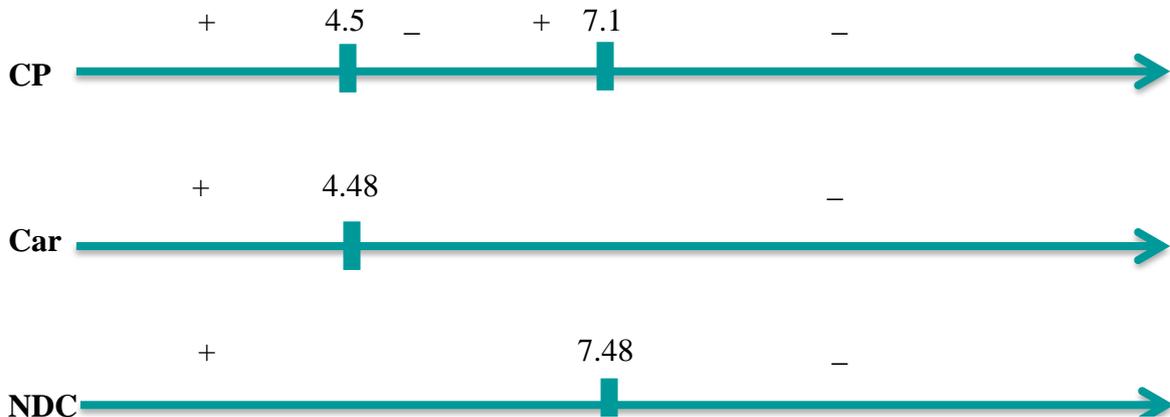


Figure 4. 2 : pH de charge zéro des trois biomatériaux

4.2.2 Identification et dosage des fonctions de surface par la méthode de Boehm

La charge électrique de la surface a un grand effet sur l'adsorption des espèces ioniques. Les résultats portés sur l'histogramme de la figure (4.2) nous permettent de constater que les teneurs des fonctions acides sont beaucoup plus importantes que celles des fonctions basiques pour les deux biomatériaux. D'autre part, la caroube apporte plus de total de fonctions acides que le cactus. Pour les groupements acides du cactus, il est remarquable que les groupements phénoliques constituant la plus grande partie par rapport aux groupements carboxyliques et lactoniques dont la présence est assez faible. Plus de sites acides indiquent plus de groupements oxygénés qui permettent une grande adsorption des composés cationiques. Les résultats sont similaires à ceux trouvés par Almeida et al [125].

Tableau 4. 1 : Détermination des fonctions de surfaces des biomatériaux.

Type de fonction	CP	Car	NDC
groupement basique (mol/g)	0.1507	0	0.193
Groupement acide (mol/g)	0.2300	1.12	0.1985
Groupement carboxylique (mol/g)	0.0568	0.75	0.198
Groupement phénolique (mol/g)	0.1615	1.12	0.0325
Groupement lactonique (mol/g)	0.0117	0.75	-0.032

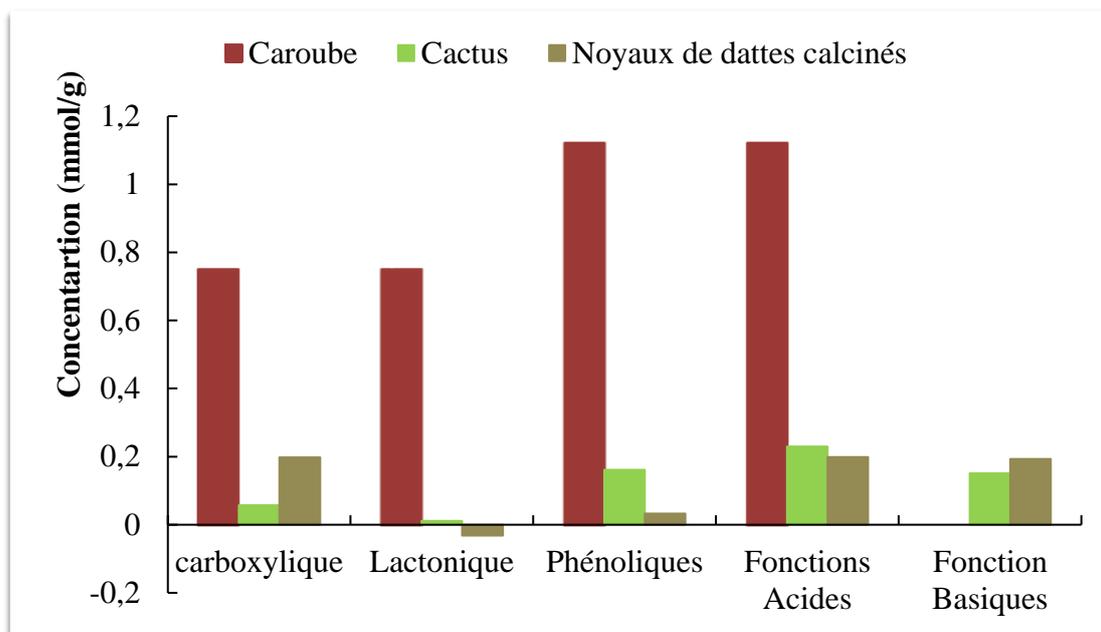


Figure 4. 3 : Dosage des fonctions superficielles des biomatériaux.

4.2.3 L'indice iodique

L'indice d'iode permet de mesurer le contenu des micropores d'un adsorbant. Cet indice de rétention caractérise les zones accessibles à toute particule de taille inférieure ou égale à celle de la molécule d'iode [145]. D'après les calculs nous avons trouvé :

I_a (CP) = 233.179 mg /g,

I_a (Car) = 329.735 mg /g,

I_a (NDC) = 358.42 mg /g.

D'après les résultats, nous remarquons que nos biomatériaux sont microporeux car ils donnent une capacité maximale de rétention en iode assez importante. Leur microporosité est dans l'ordre: **I_a (NDC) > I_a (Car) > I_a (CP).**

4.2.4 L'indice phénol

Ce paramètre de rétention permet d'évaluer l'existence de mésopores ou non, sur la surface du biomatériau. La capacité d'adsorption du phénol par le CP et les NDC et la capacité de libération du phénol par la Car sont illustrées sur la figure 4.4.

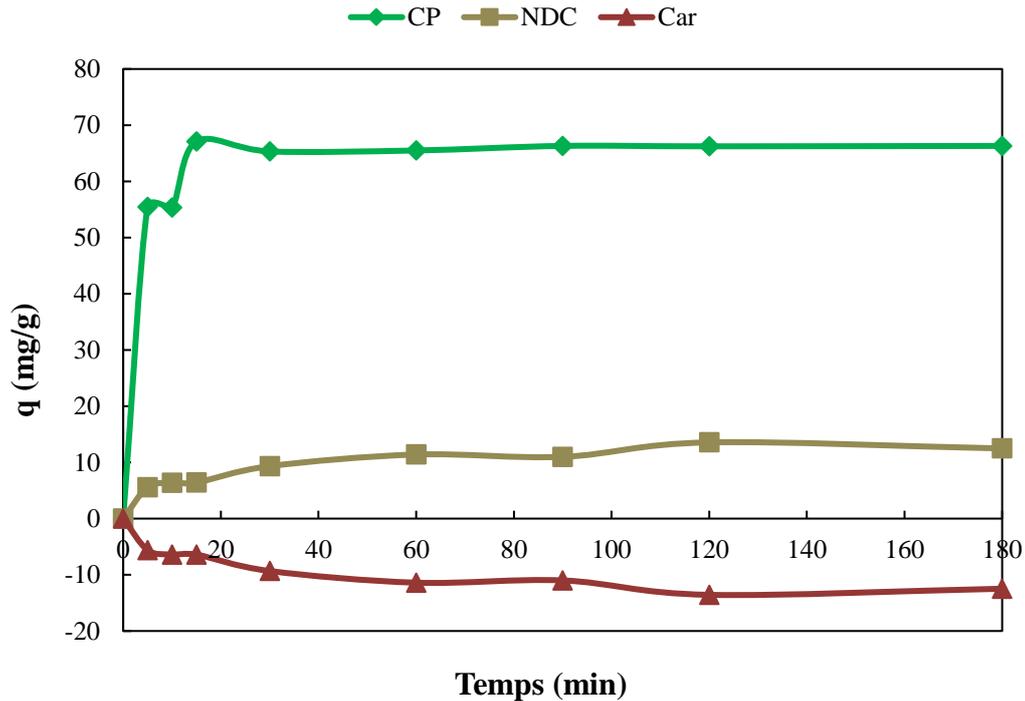


Figure 4. 4 : Capacité d'adsorption du phénol par le CP et NDC et capacité de libération du phénol par la Car.

Conditions : [phénols]₀ = 200 mg/L, r = 2 g/L, v = 250tr/min, T = 20°C

Pour la poudre du cactus, de la caroube et des noyaux de datte calcinés la concentration résiduelle en phénol est de : 67.53 mg/L, 110.536 mg/L et 337.5 mg/L, respectivement. Les indices correspondants sont:

I_{phénol} (CP) = 32.47 mg/g

I_{phénol} (NDC) = 13.565 mg/g.

Cette valeur est très satisfaisante étant donné que celle du charbon actif habituellement commercialisé varie entre 30 et 32 mg/g [146].

Pour la cas de la poudre la caroube : [phénol]_{finale} = **337.5 mg/L > 200 mg/L**. Nous observons que [phénol]_{finale} > [phénol]_{initiale}, ce qui indique que la caroube elle-même libère du phénol qui se trouvent réellement dans sa structure naturelle. Afin de quantifier la quantité relarguée, nous l'avons mis dans de l'eau distillée sous agitation et des prélèvements ont été faits à différents temps. La figure (4.5) montre que l'hypothèse est justifiée, en effet après un temps de 120 min, 1 g de caroube a pu libérer 61.05 mg du phénol. La capacité de libération se calcule comme suit :

$$q = \frac{C_f V}{m}$$

Et donc, $q = 30.525 \text{ mg/g}$, ce qui confirme le caractère phénolique de la caroube qui contient à peu près 3.05 % du phénol dans sa structure.

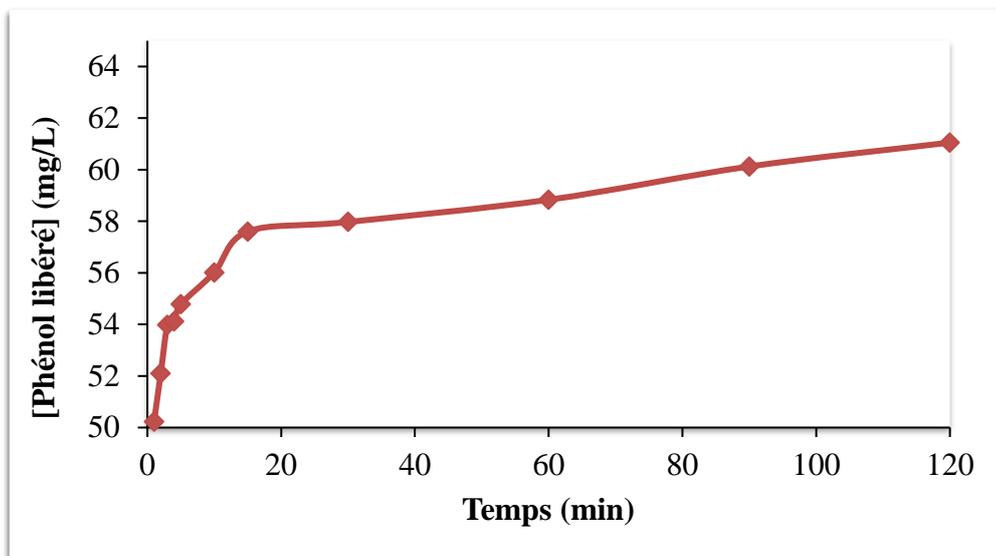


Figure 4. 5 : Quantité de phénols libérés par la caroube.

4.2.5 L'indice du bleu de méthylène

L'indice du bleu de méthylène (BM) en (mg/g) exprime la capacité des matériaux à adsorber des macromolécules. La figure (4.6) montre les capacités de rétention des trois matériaux: Cactus, Caroube et noyaux de dattes calcinés.

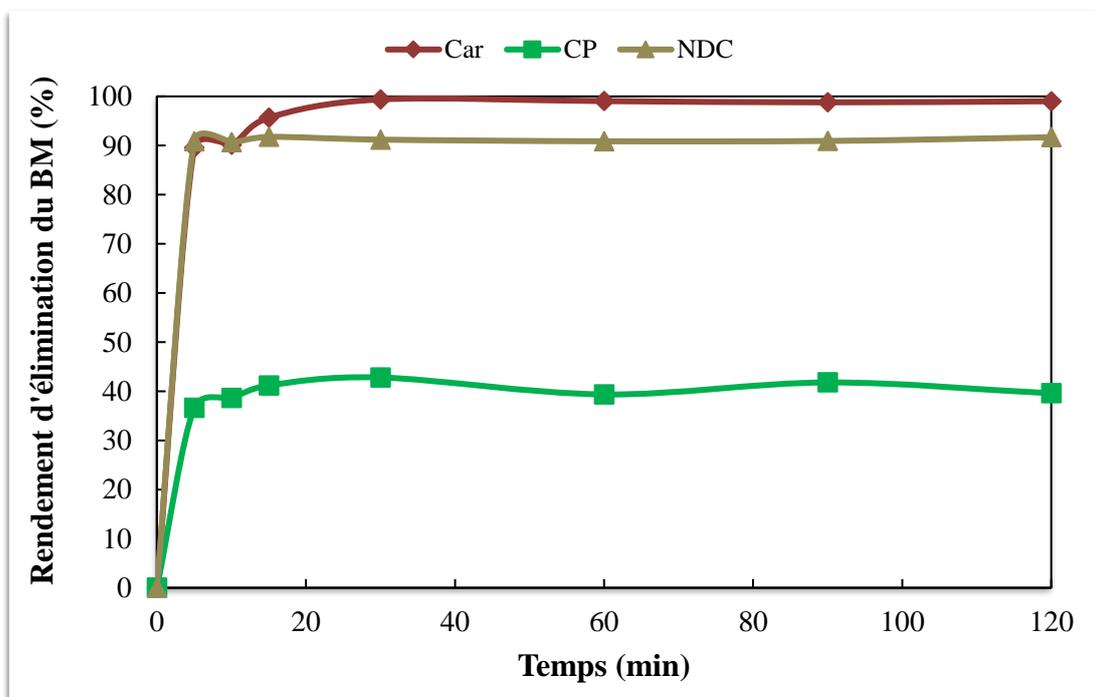


Figure 4. 6 : Rendement de l'élimination du BM par le CP, NDC et la Car.

Conditions : $[BM]_0 = 50 \text{ mg/L}$, $m = 1 \text{ g}$, $V = 50 \text{ mL}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $v = 250 \text{ tr/min}$.

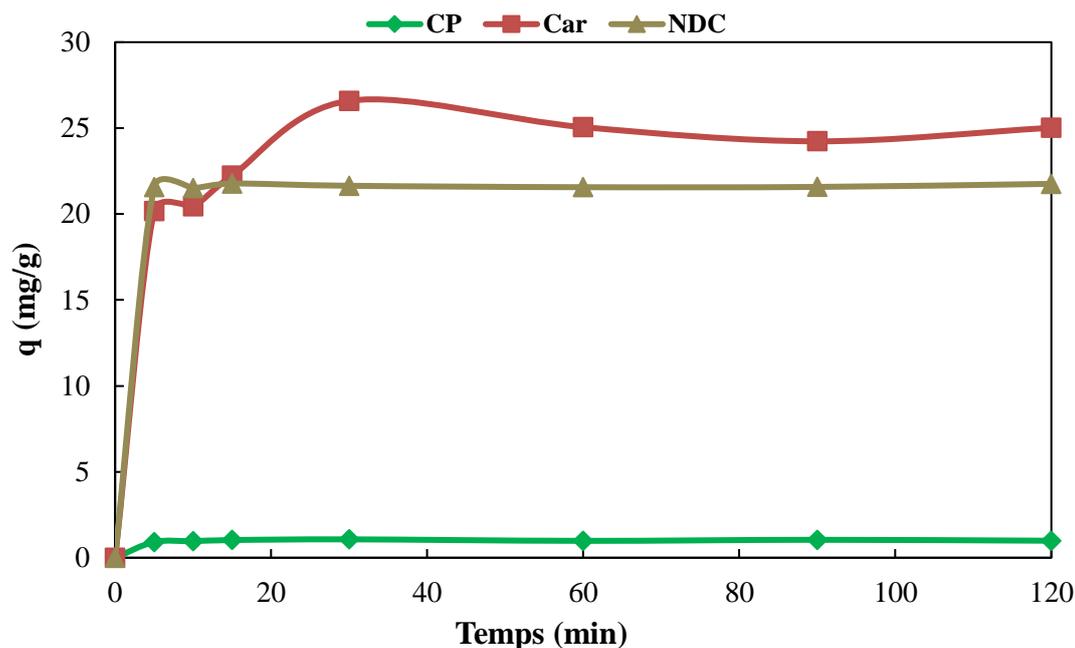


Figure 4. 7 : Capacité d'adsorption du BM par le CP, Car et NDC.

Conditions : $[BM]_0 = 50$ mg/L, $m = 1$ g, $V = 50$ mL, $T = 20^\circ\text{C}$, $v = 250$ tr/min.

Les résultats acquis montrent qu'il y a une bonne rétention du BM par la poudre de cactus, la caroube et les noyaux de date calcinés, les rendements maximaux atteignent les 42,80 %, 99,38 % et 91,68 %, respectivement. Les indices du BM calculés par la valeur de la capacité d'équilibre sont :

I_{BM} (Cactus) = 1.070 mg/g

I_{BM} (Caroube) = 26.589 mg/g

I_{BM} (Noyaux de date calcinés) = 21.773 mg/g.

Cependant celui de la poudre de cactus relativement moyen de 42,80 % n'est pas suffisant. La caroube et les noyaux de datte calcinés ont des capacités appréciables pour la rétention des molécules de grande taille, car elles possèdent un taux de macrospores non négligeable dans leur structure interne. Tandis que la capacité d'adsorption du BM par la poudre du cactus est moyenne.

4.3 Caractérisation spectroscopique

4.3.1 Analyse structurale par spectroscopie infrarouge du CP

La spectroscopie IRTF a été mise en œuvre pour identifier la présence de groupes fonctionnels dans le biomatériau.

Le spectre de la poudre des cladodes du cactus reflète la nature complexe du biomatériau, en effet elle contient :

- Une bande forte et large aux environs 3274.54 cm^{-1} caractéristique des groupements OH correspond à la vibration d'élongation des liaisons O-H liée (liaison hydrogène);
- Deux bandes faibles à 2921.63 cm^{-1} et à 2346.7 cm^{-1} qui sont dues respectivement aux vibrations d'élongation asymétrique de $-\text{CH}_2$ et l'élongation symétrique de $-\text{CH}_3$ des acides aliphatiques;
- Une bande forte à 1611.23 cm^{-1} correspondante à la vibration d'élongation des liaisons C=O de la forme ionique COO^- des acides carboxylique ;
- Les bandes d'absorption à 1428.30 et 1313.29 cm^{-1} qui sont dues à la vibration de déformation symétrique ou asymétrique de la liaison C-O des acides carboxyliques,
- Une bande forte vers 1045.23 cm^{-1} correspondante à la vibration d'élongation des groupements C-O-C et OH^- des polysaccharides,
- Les pics dans la région du nombre d'ondes en dessous de 800 cm^{-1} pourraient être attribués à des ligands biologiques contenant de l'azote ou à une déformation hors du plan des liaisons $=\text{C}-\text{H}$ existantes dans les composés aromatiques ou aux vibrations de valences des liaisons d'halogénures (R-X) [147].

Le tableau (4.2) montre les attributions de bande associées au spectre du CP. Ces résultats indiquent que le CP contient divers groupes fonctionnels tels que les carboxyles, les hydroxyles, les aldéhydes, les cétones et autres groupes chargés.

Tableau 4. 2 : Élucidation structurelle IRTF de la poudre des cladodes de cactus (CP).

Nombre d'onde (cm^{-1})	Groupement	Vibration et liaisons
890.94	bioligands azotés	/
1045,23	Polysaccharides	C-O-C, -OH
1313.29	Composés Phénoliques,	-OH
1428.02	Phénols et carboxylates	C-OH
1611.23	Acides carboxyliques	C=O, COO^-
2361.41	Nitrile	$\text{C}\equiv\text{N}$, C-H
2921.63	Acides Aliphatiques	CH_3 , CH_2 , CH
3274.54	Alcools, phénols, acides, amines, glycoprotéines	O-H, N-H

Les groupes fonctionnels répertoriés dans le tableau (4.2) sont conformes aux groupes fonctionnels généralement présents dans les acides aminés (protéines) polaires qui contiennent des radicaux aliphatiques ou aromatiques chargé positivement ou

négativement.

Nos résultats rejoignent ceux trouvés dans différentes recherches sur le cactus des différents pays [148]. Le tableau (4.3) montre une analyse qualitative et quantitative relative aux composés existants dans la structure du figuier de barbarie.

NB: Dans notre étude l'analyse quantitative n'a pu être considérer que pour les protéines.

En raison de leur quantité considérable dans la poudre des cladodes du cactus, les glucides (carbohydrates), principalement les polysaccharides et les acides uroniques tels que l'acide polygalacturonique, sont supposés être les principaux agents coagulants/floculants conduisant à l'élimination de la matière colloïdale par des mécanismes d'adsorption et neutralisation de charge où d'adsorption et pontage. L'acide polygalacturonique, sous sa forme polymérisée, est signalé comme l'ingrédient actif qui confère la capacité de coagulation du mucilage des cladodes du cactus [149,150].

Tableau 4. 3: Composition chimique des cladodes du cactus.

Composés (mg/g)	Stintzing et Carle, 2005[151]	Malainine et al, 2003[152]	Batista et al, 2003[153]	Othmani et al, 2020 [147]	Cette étude
Minéraux	/	200	235	93.5	/
Protéines	40-100	/	100	64	320
Carbohydrates	640-710	480	710	380	/
Lipides	10-40	72	40	/	/
Fibres	180	250	300	/	/
Cendre	190-230	/	/	/	/

Les autres groupes fonctionnels (tableau (4.2)) peuvent être attribués aux différents groupes R qui peuvent développer des interactions dipôle-dipôle de Van der Waals puisque certains atomes peuvent présenter une électronégativité plus forte que d'autres, bien que probablement plus faible que la liaison hydrogène. La formation de la force de dispersion de Van der Waals est également une possibilité puisqu'elle représente l'attraction entre les dipôles instantanés d'une molécule. Cela est vrai pour les hydrocarbures et autres molécules non polaires qui manquent de dipôles forts. Cette force augmente avec la surface de la molécule. Les cladodes du cactus utilisé dans ce travail est un biopolymère de poids moléculaire élevé qui, à son tour, entraîne un plus grand nombre de forces de dispersion. Par conséquent, la déstabilisation des particules peut avoir lieu par adsorption et neutralisation de charge, ainsi que par adsorption et pontage interparticulaire [16].

Les particules colloïdales en milieu aqueux adsorbent généralement les anions et acquièrent une charge négative. Étant donné que le coagulant naturel est un biopolymère

constitué de molécules de grande taille, ses dernières peuvent être attachées à une particule colloïdale sur un ou plusieurs sites soit par :

- L'attraction coulombienne : si le biopolymère et la particule sont de charge opposée,
- L'échange d'ions, liaison hydrogène et les forces de Van der Waals : si le biopolymère et la particule ont une charge similaire.

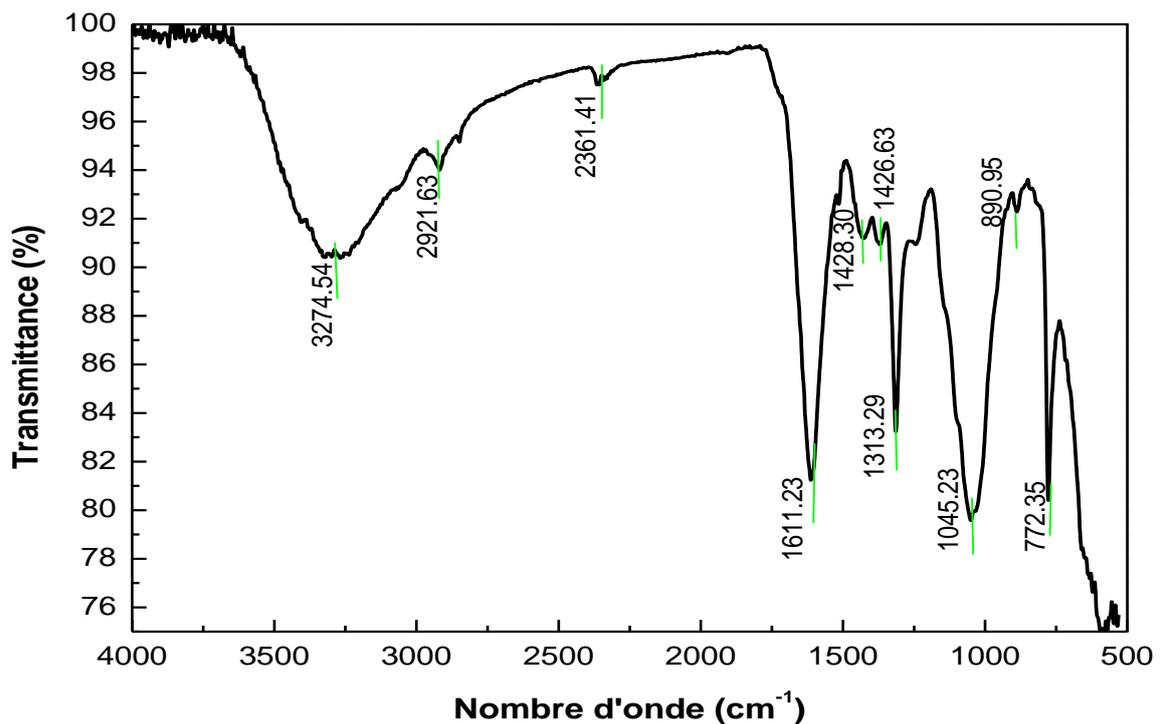


Figure 4. 8 : Spectre infrarouge à transformée de Fourier des cladodes du cactus (CP).

4.3.2 Analyse structurale par spectroscopie infrarouge de la Caroube

D'après la figure le spectre présente :

- Une bande moyenne et fine aux environs 3732.55 cm^{-1} caractéristique des groupements OH correspond à la vibration d'élongation des liaisons OH libre,
- Une bande forte et large aux environs 3275.6 cm^{-1} caractéristique des groupements OH correspond à la vibration d'élongation des liaisons OH liée (liaison hydrogène),
- Une bande forte vers 2923.56 cm^{-1} correspondante des vibrations d'élongations des C-H aliphatiques dues aux vibrations d'élongation asymétrique de CH_2 ($\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$),

- Une bande forte vers 2306.41 cm^{-1} caractéristique des CO_2 atmosphérique, il dépend de l'appareil d'utilisation,
- Une bande forte vers 1606.41 cm^{-1} correspondante à la vibration d'élongation des liaisons C=C dans un cycle aromatique,
- Une bande forte intense vers 1028 cm^{-1} correspondante à la vibration de déformation des liaisons C-O dans le plan,
- Des faibles bandes à 984 cm^{-1} et 815 cm^{-1} indiquent la présence de $\alpha\text{-D-}$ galactopyranose et $\beta\text{-D-}$ mannopyranose.

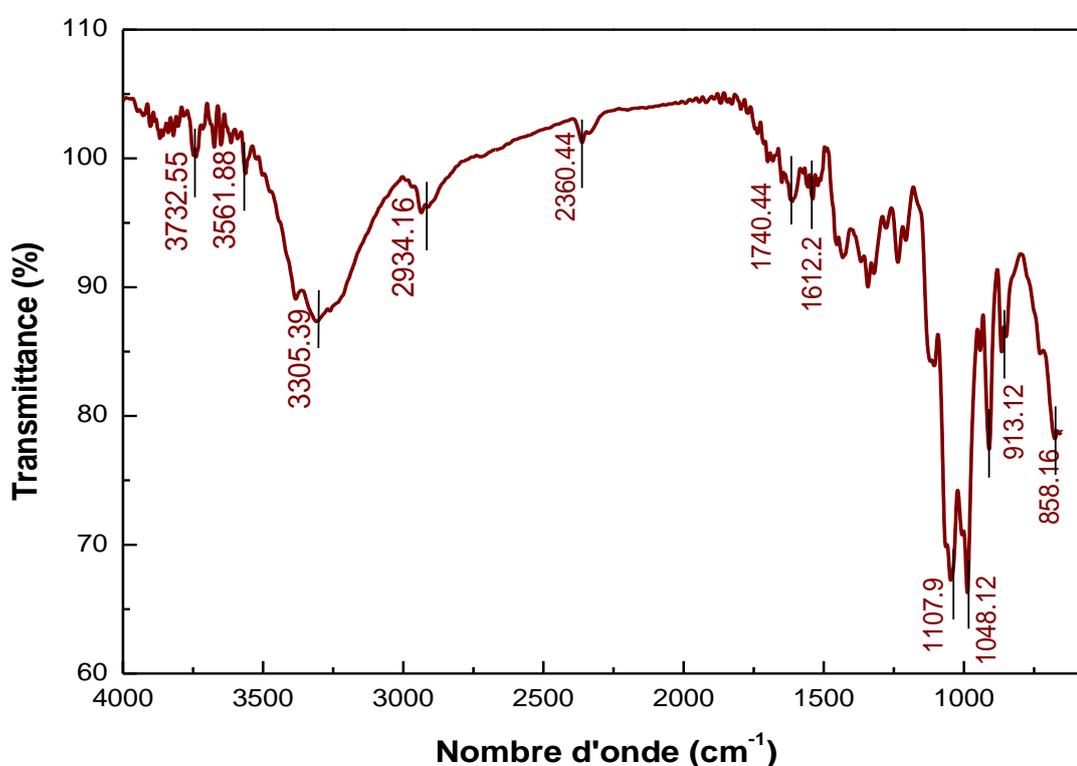


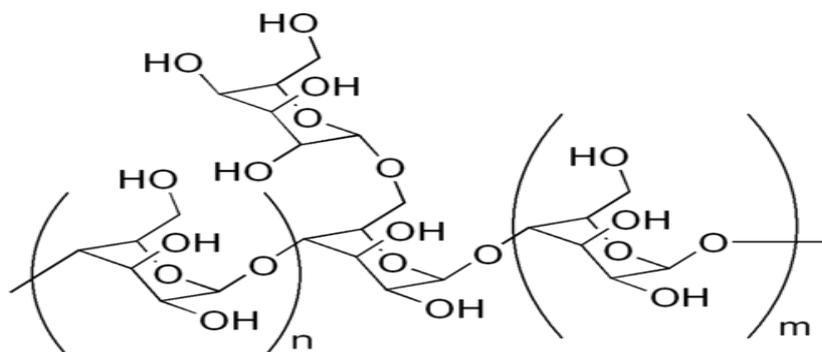
Figure 4. 9 : Spectre infrarouge à transformée de Fourier de la poudre de la caroube (Car).

Les longueurs d'ondes présentées sur le tableau (4.4) sont proches de celles données par Boual et al [154] dans leurs travaux sur les Galactomannanes, cela confirme que le composé majoritaire de la poudre de la caroube est le galactommanane (polysaccharides colloïdales).

Tableau 4. 4 : Élucidation structurelle IRTF de la poudre de la caroube (Car).

Longueur d'onde (cm ⁻¹)	Groupement	Vibration et liaison
858.16	α -D-galactopyranose	O–H,–O–
913.12	β -D-mannopyranose	O–H,–O–
1048.12	alcanes	C–O
1612.20	Aromatique	C=C
1740.44	Cétones aromatiques	C=O
2360.44	CO ₂ atmosphérique	
2934.16	Alcanes	C–H
3305.39	Alcools, phénols, acides, amines, glycoprotéines	N–H, O–H liée
3732.55	Alcools et phénol	OH

Gillet et al [155] ont procédé à l'extraction de la gomme de la caroube à froid et à chaud pour aborder la relation structure chimique/propriétés physiques des galactomannanes de la caroube. Ils ont prouvé que les galactomannanes de caroube, la structure chimique et propriétés physiques sont donc étroitement liées.

**Figure 4. 10 :** Structure de galactomannane de la gomme de caroube (Gillet et al 2014) [155].

Si le degré de substitution en galactose et la masse moléculaire ont un impact indéniable sur les propriétés de la gomme, le motif de distribution des substituants galactosyles semble cependant être le paramètre qui conditionnera le plus le comportement du polymère en solution aqueuse. L'impact des zones non substituées sur la solubilisation n'a pas été abondamment étudié. Il est toutefois admis que la présence de galactose limite l'agrégation inter- et intramoléculaire ainsi que la précipitation. Les fractions riches en zones lisses seront donc mises en solution avec plus de difficulté et nécessiteront probablement une montée en température pour atteindre une solubilisation complète. La mise en solution est une étape primordiale au développement des propriétés physiques. Une fois cet état atteint,

les galactomannes de structure en blocs présenteront cependant des capacités d'agrégations moléculaires beaucoup plus importantes, mettant en exergue la responsabilité des zones lisses dans les interactions chaînes/chaînes. Ils développeront donc des viscosités (et viscoélasticités) nettement plus marquées. Le motif de distribution des résidus galactosyls conditionne également l'aptitude à la co-gélification. Les zones lisses semblent ainsi clairement impliquées dans les zones de jonctions avec les autres polysaccharides (jonction (caroube+ BM)/cactus)). La connaissance précise de la structure fine permettra donc de prédire les propriétés de la gomme (ou d'une de ses fractions) et de lui cibler des applications spécifiques. Il faudrait donc, à l'avenir, privilégier préférentiellement l'étude de ce paramètre, lors des études sur le comportement des galactomannanes. Le degré de substitution en galactose, si souvent cité, n'apparaît pas être une caractéristique suffisante. C'est une donnée utile, mais incomplète.

Par conséquent, les résultats de la spectroscopie IRTF montrent clairement que le cactus et la caroube possèdent différents groupes fonctionnels tels que les groupes hydroxyle, carboxylique, les polysaccharides, les protéines et carbonyle ...etc, qui peuvent être considérés comme des sites potentiels pour les réactions d'adsorption, de coagulation et de neutralisation des composés organiques et inorganiques du bleu de méthylène, des lixiviats et des eaux usées.

4.3.3 Analyse par la diffraction des rayons X du CP

La figure (4.11) représente les diffractogrammes des deux biomatériaux utilisé biocoagulant et biofloculant dans cette étude.

L'étude DRX du CP a décrit la disposition des atomes et des molécules dans l'échantillon. Le diffractogramme montrent une phase cristalline avec la présence de quelques signaux, et une phase amorphe majoritaire caractérisé par la structure aléatoire et irrégulière des atomes dans l'échantillon est de même l'une des caractéristiques des composés biologique (biomatériaux). La plupart des pics de diffraction sont situés autour de l'angle de diffusion (2θ) de 15° à 40° . En revanche, les pics nets aux angles de diffusion (2θ) de 25.93 , 31.75 , 36.35 , 38.56 et 39.65° ne sont pas très forts, ce qui indique que la partie cristalline présente est petite. Un bruit abondant dans la bande de $[16^\circ-26^\circ]$ et $10^\circ < 2\theta > 40^\circ$, ce qui lui donne les motifs caractéristiques d'une nature partiellement cristalline où l'état désordonné de molécules organiques produit des bandes dispersées. Donc, on peut constater que la présence de matière organique ne permet pas d'observer clairement les réflexions de Bragg

des composés cristallins, seulement il est évident la présence d'oxalate de calcium monohydraté qui a été identifié avec le PDF # 20-0231 de JCPDS- Base de données ICDD. Ce résultat est en accord avec celui rapporté par Monje et Baran [156] et Contreras-Padilla et al. [157,158], qui a identifié la présence d'oxalate de calcium dans des plantes du genre *Opuntia*. Contreras-Padilla et al ont recommandé une incinération à 168°C des échantillons de la poudre des cladodes du cactus pour révéler d'autre composés cristallins, par conséquent, la majeure matière organique a été éliminée. L'analyse réalisée avec le logiciel MDI Jade indique la présence des structures cristallines suivantes : oxalate de calcium monohydraté (whewellite), carbonate de calcium, oxyde de magnésium, bicarbonate de calcium-magnésium, peroxydiphosphate de potassium et fairchildite. La fairchildite est formé au cours du processus d'incinération, conformément aux résultats rapportés par Sharygin et al. [159]. Ils ont découvert que la formation de ce composant se produit lors de la combustion de la biomasse et des matériaux forestiers à des températures inférieures à 600°C. De ce fait, la fairchildite ne correspond pas à un composant primaire des cladodes de cactus. La présence d'une structure de type chlorure de potassium (sylvine) [KCl] a été détectée malgré l'absence de toute observation de chlore dans l'analyse élémentaire réalisée par EDS et XRF. De l'oxalate de calcium (whewellite) a été détecté dans les échantillons calcinés malgré l'observation de Frost et Weier selon laquelle ce composé subit une transformation thermique, se transformant en oxalate anhydre à 161 °C [160]. Cela pourrait être attribué au fait qu'ils ont étudié le composé pur alors que l'échantillon de nopal est constitué d'une matrice végétale complexe. Outre l'oxalate de calcium (whewellite), la figure 1b montre la présence de carbonate de calcium ($[\text{CaCO}_3]$, PDF # 47-1743), et indique qu'il s'agit d'un composé cristallin qui a une présence importante dans les échantillons de nopal incinérés ; aussi, bicarbonate de calcium-magnésium ($[\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2]$, PDF # 36-0426), oxyde de magnésium ($[\text{MgO}]$, PDF # 45-0946), peroxydiphosphate de potassium ($[\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_8]$, PDF # 48 1160) et potassium chlorure (sylvine) [KCl], PDF# 75-0296 ont été identifiés. Alors, il s'agit d'électrolytes naturels, en particulier de cations divalents tels que Ca^{+2} , Mg^{+2} , K^+ et Na^+ [161].

De plus, la recherche réalisée par James Adair dont l'approximation de Gregory a été utilisée pour calculer la constante de Hamaker (A_{131}) pour les interactions de van der Waals entre les particules d'oxalate de calcium monohydraté (OCM) dans l'eau. Les calculs théoriques prédisant le comportement de coagulation sur la base de l' A_{131} calculé sont cohérents avec les données expérimentales [162,163].

Selon ces résultats obtenus, il a été remarqué que les différents composés présents dans le CP peuvent être considérés comme agents de coagulation et peuvent faciliter l'élimination des particules colloïdales chargées négativement, favorisant ainsi la réduction de la turbidité et, par conséquent, l'amélioration de la qualité de l'eau.

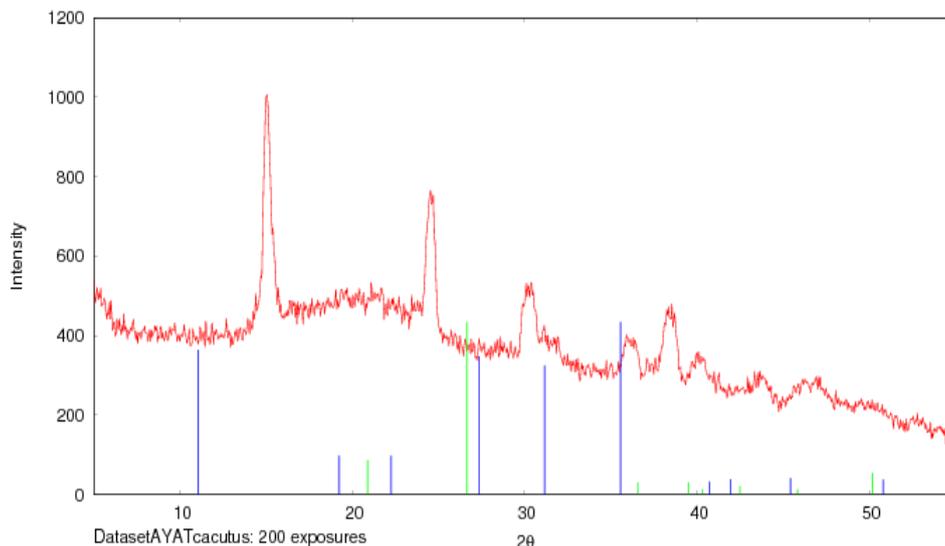


Figure 4. 11 : Diffractogramme du CP

4.3.4 Analyse par la diffraction des rayons X du Car

La figure (4.8) montre les pics caractéristiques sur le motif du diffractogramme DRX de la poudre de la poudre de caroube (Car).

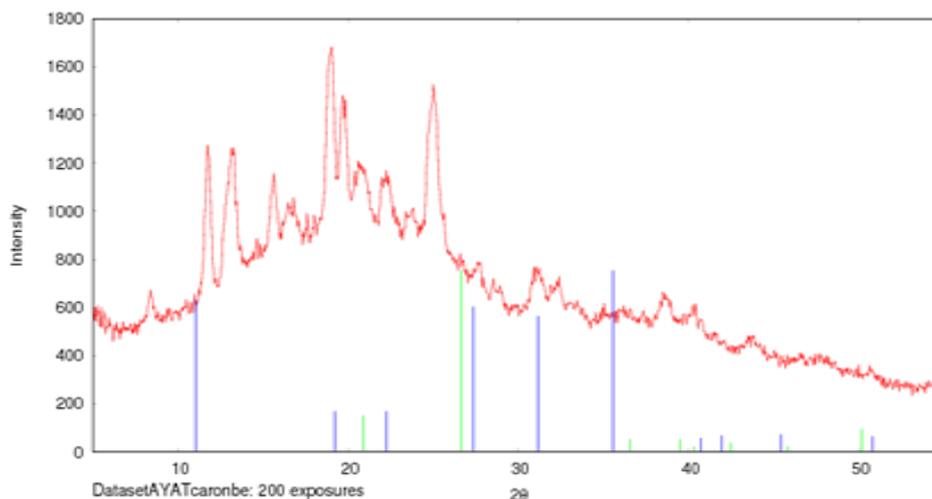


Figure 4. 12 : Diffractogramme du Car.

Le motif montre une structure de 50 % amorphe et 50 % état cristallin. La plupart des pics de diffraction du biocoagulant sont situés autour de l'angle de diffusion (2θ) de 11° à 35° . Des pics (10 pics) nets pointus prononcés aux angles de diffusion (2θ) de 11.50° , 13.25° ,

19.50°, 21.58° et 25.35° sont très forts, ce qui indique que la partie cristalline présente est plus forte que celle de la poudre des cladodes du cactus. L'analyse XRD a montré des pics caractéristiques du gypse CaSO_4 , de l'anhydrite $\text{Ca}(\text{SO}_4)$, MgO , CaO , K_2O , Fe_2O_3 , K_2O .

4.3.5 Analyse des biomatériaux par microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à une spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS)

➤ La poudre des cladodes du cactus (CP)

La microscopie électronique à balayage (MEB) couplés à l'EDS a mis en évidence le comportement des biomatériaux. La figure (4.13) présente un cactus aggloméré et une expansion de 5000X montre une structure partiellement cristalline avec un aspect rugueux, irrégulier, et proportionnellement poreux avec la présence de quelques agrégats lumineux. Les spectres EDS montrent la présence de C, O, N, Na, P, K, Mg, Fe et S, qui sont tous des éléments présents dans la composition biochimique des cladodes du cactus. Les résultats de l'EDS étaient cohérents avec les données obtenues par DRX (tableau (4.5)).

Tableau 4. 5 : Composition chimique élémentaire des cladodes du cactus (CP).

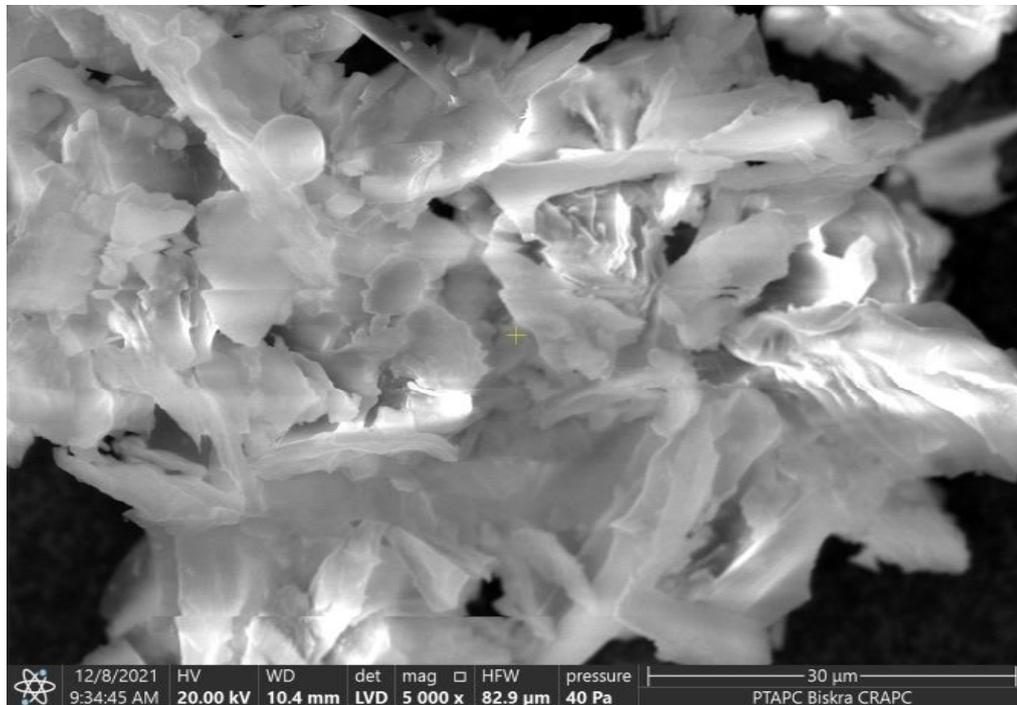
Element	Poids (%)	Atomque (%)
C	15.11	18.15
O	34.05	30.70
N	47.30	49.28
K	0.21	0.08
Ca	1.31	0.47
Mg	0.17	0.10
Fe	1.59	0.98
Na	0.06	0.04
P	0.08	0.04
S	0.11	0.05

➤ La poudre de caroube (Car)

Les résultats exposés par les micrographies MEB illustrées à la figure (4.14) montrent que la particule de la caroube contient une surface poreuse avec beaucoup de cavités laissant prédire une surface spécifique élevée : Cette dernière permet une grande interaction avec les particules inorganiques ou organiques en solution. Il est évident d'après l'analyse EDS que la caroube est un matériau hautement carboné avec un pourcentage en poids de 52.05 %, ce qui confirme la présence importante des polysaccharides. Certains éléments inorganiques tels que P, Na, Fe, Mg, K et Ca ont également été détectés à l'état de traces (tableau (4.6)).

Tableau 4. 6 : Composition chimique élémentaire de la caroube (Car).

Element	Poids (%)	Atomique (%)
C	52.05	53
O	44.19	45
K	3.46	1.46
Ca	0.94	0.38
Fe	0.22	0.06
Na	0.14	0.10

**Figure 4. 13 :** Analyse morphologique du Cactus (CP).

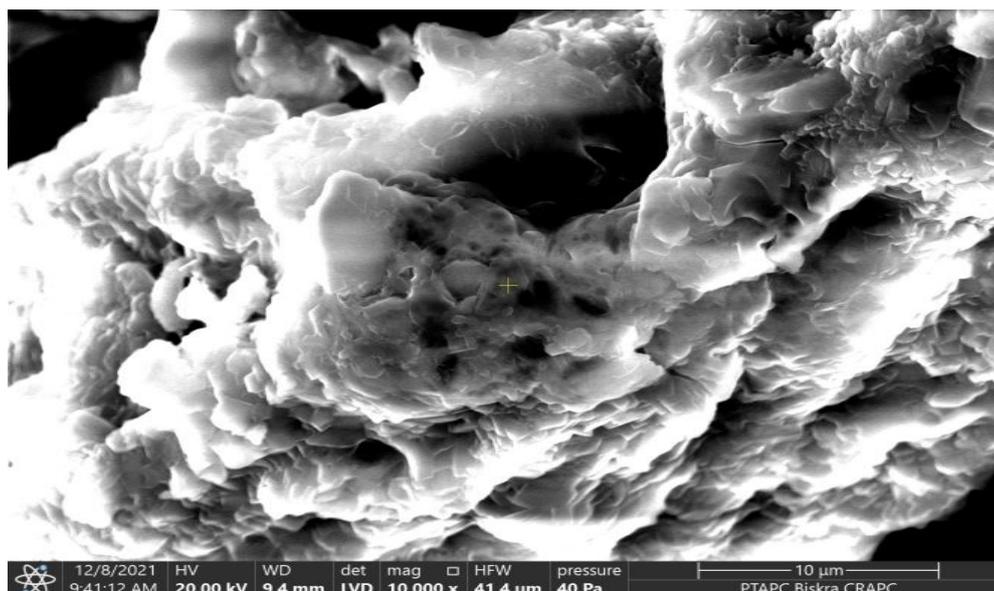


Figure 4. 14 : Analyse morphologique de la caroube (Car).

4.3.6 L'analyse BET

L'analyse a été effectuée par adsorption de l'azote à 100°C pendant 90 min pour les deux biomatériaux ; la poudre de la caroube (Car) et la poudre des cladodes du cactus (CP). Les surfaces spécifiques obtenues par la méthode du BET ont été déterminées respectivement à 37.65 m²/g pour la Car et 39.98 m²/g pour. Cependant, ils présentent de bonnes performances en tant qu'adsorbants suggérant que le processus d'adsorption pourrait avoir lieu par des mécanismes d'interaction de surface de préférence [164].

Tableau 4. 7 : Surface spécifique par BET

A 100 °C	Surface spécifique par BET (m ² /g)	Surface spécifique par BJH (m ² /g)
Car	37.65	343.03
CP	39.98	108.65

4.4 Investigation phytochimiques

4.4.1 Rendement de l'extraction des cladodes du cactus

Généralement la quantité de matériaux pouvant être extraite d'une plante dépend essentiellement de la nature et de la quantité de solvant utilisé lors du mélange pendant la l'opération d'extraction. Il est à noter aussi que la composition de l'extrait varie suivant le solvant mis en jeu [165]. Le rendement de l'extraction (g/950g) avec différents systèmes

de solvants organiques est donné dans le tableau (4.8). La quantité maximale a été extraite avec de l'éthanol (26.5 %), suivi du chloroforme (6.01 %), de l'acétate d'éthyle (3.84 %) et enfin avec du n-butanol (2.18 %). Ce résultat est proche de celui trouvé par Bari et al qui ont utilisé le même protocole d'extraction sur les raquettes d'*Opuntia ficus indica* [166].

Tableau 4. 8 : Rendement de l'extraction des cladodes du cactus.

Masse du cactus poudre	Phase	Masse (g)	Rendement (%)
950 g	Ethanol/eau	251.75	26.5
	Chloroforme	57.15	6.01
	Acétate d'éthyle	36.48	3.84
	n-Butanol	20.75	2.18

4.4.2 Le criblage phytochimique des cladodes du cactus (analyse qualitative)

Le screening phytochimique d'une plante sert à caractériser les groupes chimiques des principaux constituants contenus dans cette dernière. La mise en évidence de divers constituants existants a été basée sur l'apparition des phénomènes de précipitations ou de colorations par des réactions spécifiques, avec divers réactifs et les résultats sont classés selon :

- Réaction positive : +
- Réaction négative : -

Le screening phytochimique réalisé sur la poudre du cactus a été réalisé selon les protocoles (Annexe E) décrits pour la recherche des alcaloïdes, des composés polyphénoliques tels que : les flavonoïdes et les anthocyanes, des dérivés quinoniques, des saponosides, des triterpénoïdes et de stéroïdes, des coumarines [165]. Ce criblage phytochimique a été réalisé au sein de l'Unité de Recherche de la Valorisation des Ressources Naturelles, Molécules Bioactives et Analyses physico-chimiques et Biologiques, Université Mentouri (Constantine1).

Les résultats montrent que la poudre du cactus contient des flavonoïdes, des saponines, des triterpènes et des composés coumarines (tableau (4.9)). Il ressort que le cactus contient des teneurs très intéressantes en polyphénols.

Tableau 4. 9 : Phyto-constituants présents dans le cactus.

	Phyto-constituants								
	anthocyane	Flavonoïde	Tanin	Saponine	Tri terpène	stérol	Alcaloïde	quinone	coumarine
Cactus	-	+++	+++	++	+	-	+	-	+

(-) absence, (+) présence, (+ + +) fortement présence.

4.4.3 Propriétés biologiques des antioxydants du cactus

➤ Les composés phénoliques

De nombreuses composées phénoliques ont été identifiées jusqu'à présent allant d'un simple composé en C₆ à des formes hautement polymérisés. Trois grandes classes sont distinguées et suscitent un intérêt particulier grâce à leurs propriétés fort intéressantes dans les domaines agroalimentaire, cosmétiques et pharmaceutiques, à savoir les acides phénoliques (C₁-C₆), les flavonoïdes (C₁₅), et les tannins condensés (C₁₅)_n.

Toutes les activités biologiques ont été effectuées au sein du Laboratoire de Pharmacologie et Toxicologie, Division Santé au Centre de Recherche en Biotechnologies (CRBT) de Constantine.

a. Dosage des composés phénoliques totaux de la poudre du cactus (TPC)

La teneur en polyphénols totaux (TPC) des trois extraits de la poudre du cactus a été mesurée à l'aide du réactif de Folin-Ciocalteu par spectrophotométrie selon la méthode de Singleton et Rossi [166] en quantifiant la concentration totale de groupements hydroxyles présents dans les extraits, où l'apparition d'une coloration bleue, proportionnelle à la présence des phénols totaux. L'absorbance maximale est enregistrée à 750 et 765 nm en utilisant un lecteur UV de marque Perkin Elmer. Les résultats sont exprimés en mg équivalent acide gallique/g de matière végétale sèche en se référant à la courbe d'étalonnage de l'acide gallique. Le protocole détaillé est présenté en (annexe G).

La teneur totale en polyphénols de l'extrait chloroforme (EC), l'extrait acétate d'éthyle (EAE) et l'extrait n-butanol (EB) a été déterminée à partir de l'équation de régression de la courbe d'étalonnage et exprimée en microgramme d'équivalents d'acide gallique par milli litre d'extrait (µg GAE/mL), comme le montre le tableau (4.10). On a remarqué que l'EAE présente des teneurs polyphénoliques totales plus élevées que le EC ou EB. Les composés phénoliques réagissent avec les espèces réactives de l'oxygène et ont les propriétés chimiques idéales pour une activité antioxydante puisqu'ils agissent à la fois comme donneurs d'hydrogène et d'électrons. Il peut également chélater les métaux prooxydants et modifier l'activité des enzymes [167].

b. Dosage des Flavonoïdes totaux de la poudre du cactus (TFC)

Le dosage des flavonoïdes dans nos trois extraits est basé sur la formation d'un complexe stable entre Al⁺³ et les atomes d'oxygène présents sur le 4^{ème} et le 5^{ème} carbone

des flavonoïdes. Le protocole utilisé est tiré de la méthode de Topçu et al avec quelques modifications [168]. L'absorbance a été lue à 430 nm par un spectrophotomètre UV (Perkin Elmer). Les résultats sont exprimés en mg équivalent quercétine/g de matière végétale sèche en se référant à la courbe d'étalonnage de la quercétine. Le protocole utilisé est exposé en annexe H.

La teneur totale en flavonoïdes des différents extraits est présentée dans le tableau (4.10). La plus grande quantité de flavonoïdes a été trouvée dans l'EAE ($13.02 \pm 2.36 \mu\text{g QE/m}$), suivi de EC ($5.65 \pm 0.16 (\mu\text{g QE/m})$) et EB ($2.98 \pm 0.90 (\mu\text{g QE/m})$).

Tableau 4. 10 : Teneur totale en composés phénoliques et flavonoïdes.

Extrait	Teneur totale en composés phénoliques ($\mu\text{g GAE/ml}$) ^a	Contenu en flavonoïdes ($\mu\text{gQE/ml}$) ^b
Extrait de chloroforme	50.18 ± 1.01	5.65 ± 0.16
Extrait d'acétate d'éthyle	192.53 ± 4.58	13.02 ± 2.36
Extrait de butanol	40.18 ± 1.02	2.98 ± 0.90

Les valeurs ont été exprimées sous forme de moyennes \pm écart-type ($n = 3$).

^a Les composés phénoliques totaux ont été exprimés en μg d'équivalent acide gallique/ml ($\mu\text{g GAE/ml}$)

^b Les teneurs en flavonoïdes ont été exprimées en μg d'équivalent quercétine/ml ($\mu\text{g QE/ml}$).

4.4.4 Les activités biologiques

➤ **L'activité de l'ABTS :** Le radical ABTS^+ est généré par réaction d'un agent oxydant fort (le permanganate de potassium ou le persulfate de potassium) avec le sel ABTS (sel d'ammonium de l'acide 2,2'-azinobis-(3-éthylbenzothiazoline-6-sulfonique)). La réduction du radical ABTS^+ bleu-vert par des antioxydants donneurs d'hydrogène le rend incolore.

Le pourcentage d'inhibition (capacité antiradicalaire) ABTS^+ est proportionnel à cette décoloration. L'absorbance de la couleur est mesurée à 730 nm. La capacité antioxydante est estimée en équivalent mM par référence au Trolox (TEAC) [169] (annexe F).

➤ **L'activité par la méthode de piégeage du radical libre le (DPPH) :** L'activité anti-radicalaire a été évaluée en mesurant le piégeage du radical DPPH \cdot (2,2-diphényl-1-1-picrylhydrazil) sur les extraits de la poudre des cladodes en utilisant la méthode décrite par Kirby et Schmidt avec quelques modifications. La réduction du DPPH s'accompagne par

le passage de la couleur violette à la couleur jaune de la solution, mesurable par spectrophotométrie à 540 nm. Il y a alors activité antiradicalaire. La réduction du DPPH peut être représentée comme suit :



L'activité antioxydante liée à l'effet de piégeage du radical DPPH \cdot est exprimé en pourcentage d'inhibition (PI) à l'aide de la formule suivante :

$$P_I = (A_0 - A_1)/A_0 \times 100$$

$$P_I = (A_0 - A_1)/A_0 * 100$$

A₀: absorbance DPPH

A₁ : absorbance de l'extrait

La CI₅₀ (concentration de l'échantillon nécessaire pour neutraliser 50 % des radicaux libres) a été obtenue en utilisant le logiciel Statgraphics Plus 5.0.

D'après les résultats montrés dans le tableau (4.11), les activités de piégeage des radicaux libres des trois extraits de la poudre du cactus ont pu réduire le radical libre stable DPPH présenté par la valeur IC₅₀.

Tableau 4. 11 : Concentration inhibitrice des potentiels antioxydants des extraits du cactus après comparaison avec les antioxydants de référence.

Dosage	Extrait du cactus	IC ₅₀ (µg/mL) des extraits du cactus	Antioxydant de référence IC ₅₀ (µg/mL)
ABTS	Chloroforme	12.85±0.82	BHT=1.29±0.30
	Acétate d'éthyle	27.64±0.22	BHA=1.81±0.10
	butanol	13.60±1.05	
DPPH	Chloroforme	28.01±2.84	BHA=6.14±0.41
	Acétate d'éthyle	16.00±0.54	BHT=12.99±0.41
	butanol	18.56±1.27	α-Tocophero=13.02±5.17

La valeur de l'IC₅₀ de l'extrait butanol est de 18.56 ± 1.27 µg/mL, et celle de l'extrait acétate d'éthyle est de 16.00±0.54 µg/mL. Les résultats ont été comparés à la capacité de piégeage des échantillons témoins de BHT (12.99 ± 0.41 µg/mL). Tandis que les autres extraits, la valeur d'IC₅₀ est plus forte que celle des références (BHT et BHA). Le mécanisme de fonctionnement de la méthode ABTS pour l'évaluation de l'activité antioxydante est le même que celui de la méthode DPPH, mais la méthode ABTS est plus fiable que la méthode DPPH, en raison de la solubilité du réactif ABTS dans les solvants aqueux et organiques et réaction avec des espèces antioxydantes lipophiles et hydrophiles par rapport au DPPH. L'IC₅₀ de l'extrait d'acétate d'éthyle du cactus est de 12.85 ± 0.82.

PARTIE II : CARACTERISATION DES BOUES GENEREES APRES LES TRAIITEMENTS

Introduction

L'examen des boues générées après le traitement par coagulation/floculation est essentiel afin d'évaluer et apprécier l'efficacité du traitement par les biomatériaux, surtout pour une éventuelle valorisation de ces derniers en agriculture par exemple, et de confirmer les mécanismes mis en jeu. Cependant, les boues produites ont été caractérisées par la spectroscopie FTIR, le MEB couplé à l'EDS et la DRX.

4.5 Caractérisation de la boue générée après traitement du rejet du BM

4.5.1 Analyse par spectroscopie infrarouge (FTIR) de la boue du rejet du BM

Les spectres FTIR des boues générées par le système (BM/caroube/cactus) sont illustrés dans la figure (4.15).

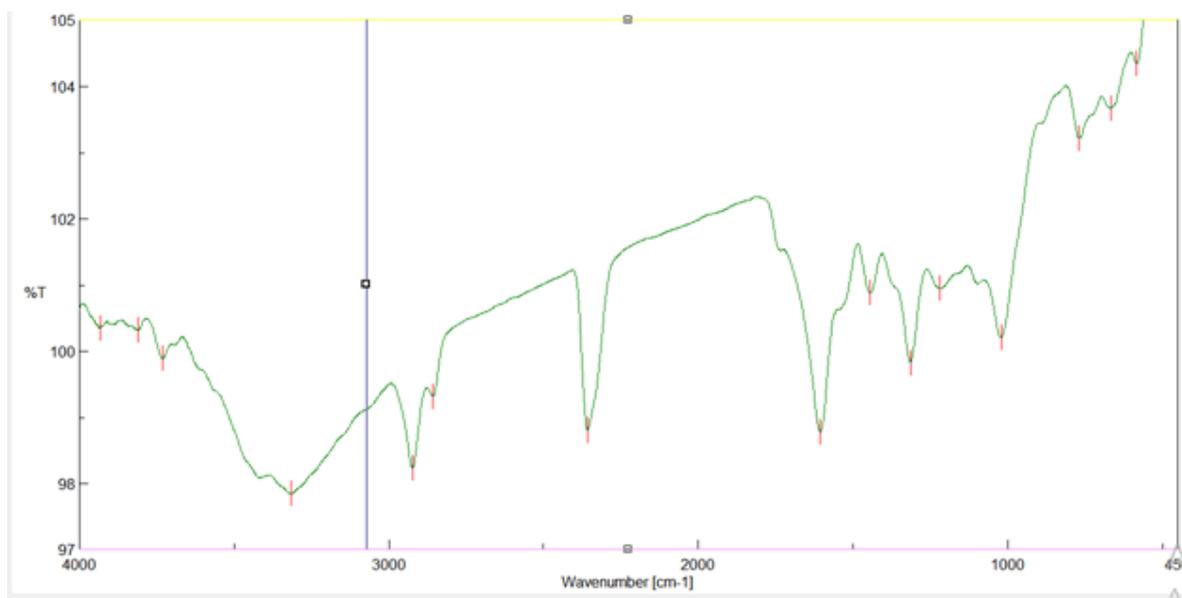


Figure 4. 15 : FTIR de la boue produite du rejet du BM (caroube/cactus/BM).

Le spectre montre :

- Des bandes faibles et fines aux environs 3934.07 cm^{-1} , 3809.69 cm^{-1} et 3732.55 cm^{-1} caractéristiques des groupements OH correspondant à la vibration d'élongation des liaisons OH libre.
- Une bande forte et large aux environs 3316 cm^{-1} caractéristique des groupements OH correspond à la vibration d'élongation des liaisons OH liée (liaison hydrogène).

- Une bande forte vers 2923.56 cm^{-1} caractéristique des vibrations d'élongations des C-H aliphatiques dues aux vibrations d'élongation asymétrique de CH_2 ($\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$).
- Une bande forte vers 2357.55 cm^{-1} caractéristique des CO_2 atmosphérique, il dépend de l'appareil d'utilisation.
- Une bande forte vers 1606.41 cm^{-1} correspondante à la vibration d'élongation des liaisons C=C dans un cycle aromatique.
- Les bandes d'absorption à 1444.42 cm^{-1} et 1428.30 cm^{-1} sont dus à la vibration de déformation symétrique ou asymétrique de la liaison C-O des acides carboxyliques,
- Une bande forte intense vers 1022.09 cm^{-1} correspondante à la vibration de déformation des liaisons C-O dans le plan.
- Des faibles bandes à 984 cm^{-1} et 815 cm^{-1} indiquent la présence de α -D-galactopyranose et β -D-mannopyranose.

Tableau 4. 12 : Élucidation structurale FTIR de la boue du rejet du BM.

BM [170]	Avant le traitement (Car)	Avant le traitement (CP)	Après le traitement (boue)	Inférence	Composé responsable
-	3732.55, 3275.6	3274.54	3316	-OH	Composés phénoliques
2816	2923.56	2921.63	2923.56-2857.99	C-H, O-H	Acide carboxylique, Alcanes
1591	1606.41	1611.23	1605.45	C=C, C=O	Acide carboxylique, Cétone
-	-	1428.30	1444.42	C-OH	Acide carboxylique, phénols
1363	1314.25	1313.29	1314.25	C-OH	Composés Phénoliques
-	1040.41	1045.23	1022.03	C-O-C, -OH	Alcool, Éthers, Polysaccharide

Le déplacement des pics d'absorption signifie un changement dans l'environnement chimique des groupes fonctionnels et indique l'existence d'un processus de liaison entre le bleu de méthylène la caroube et le CP [171].

Les spectres FTIR présentés à la figure (4.12) fournissent des informations sur les principaux groupes fonctionnels de la boue du système BM-Caroube-Cactus. Les bandes enregistrées sont principalement : une large bande avec un maximum autour de 3316 cm^{-1} qui peut être associée à des vibrations d'étirement des groupes hydroxyle (-OH) des glucides et des groupes N-H des glycoprotéines avec un haut degré d'intra- et inter- liaison hydrogène moléculaire; une bande à 2923.56 cm^{-1} attribuée à la vibration d'étirement C-H ; les bandes à 1605 et 1425 cm^{-1} attribuées, respectivement, aux vibrations d'étirement asymétrique et symétrique des groupements acides carboxyliques ionisés (COO^-),

notamment de l'acide polygalacturonique, une bande avec un maximum à 1022.03 cm^{-1} principalement due à l'étirement C–O des groupements alcool/éther dans les glucides.

4.6 Caractérisation des boues générées après traitement des eaux usées

4.6.1 Analyse structurale par spectroscopie FTIR de la boue des eaux usées

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) a été utilisée pour explorer les empreintes chimiques de la surface des boues obtenues après le traitement par biocoagulation en utilisant la poudre des cladodes du cactus (CP), La figure (4.16) présente les spectres correspondants. Ce dernier présente :

- Absence d'une bande forte et large vers 2921.63 cm^{-1} → pas des liaisons OH,
- Une bande faible à 2349.84 cm^{-1} correspondante à la vibration d'élongation des liaisons C≡C/ou vibration d'élongation de C≡N,
- Apparition d'une bande à 1790.58 cm^{-1} et déplacement de la bande à 1638.23 cm^{-1} sont dues respectivement aux vibrations d'élongation des liaisons C=C,
- Une bande très forte et intense à 1404.89 cm^{-1} est due à la vibration de déformation symétrique ou asymétrique de la liaison C-O des acides carboxyliques,
- Une bande faible à 1031.89 cm^{-1} correspondante à la vibration d'élongation des groupements C-O-C et -OH des polysaccharides,
- Une bande forte et fine vers 874.56 cm^{-1} correspondante à la vibration de déformation des hors du plan des liaisons =C-H existantes dans les composés aromatiques,
- Les bandes d'adsorption dans la région de nombres d'ondes inférieures à 800 cm^{-1} peuvent être attribués à une déformation hors du plan des liaisons =C-H existantes dans les composés aromatiques ou aux vibrations de valences des liaisons d'halogénures (R-X).

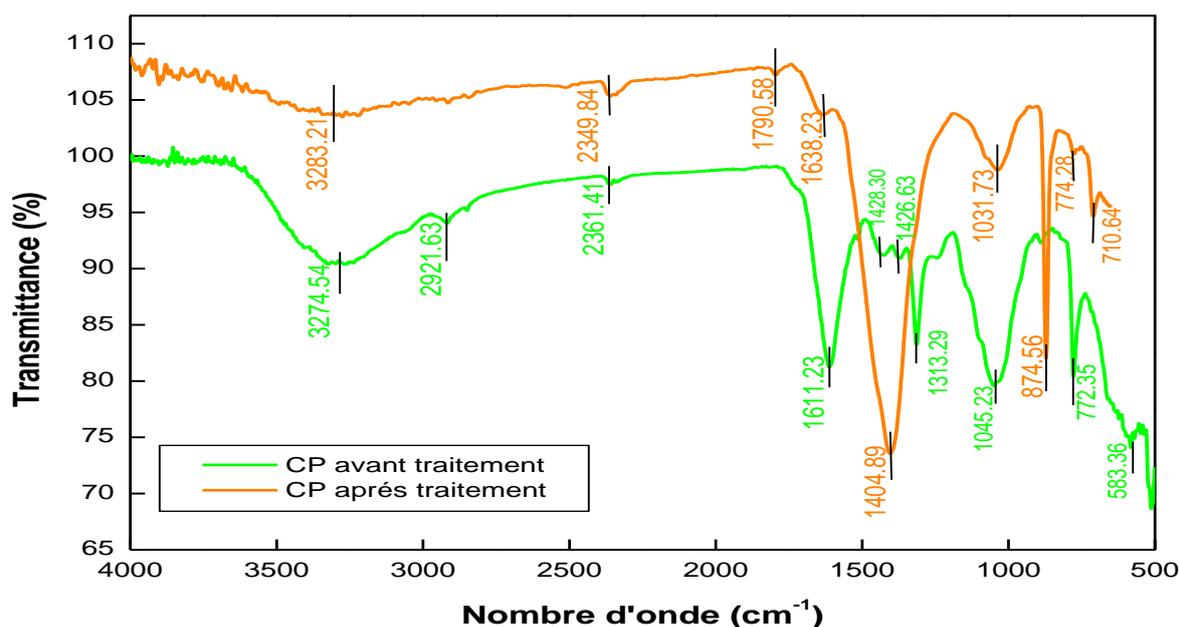


Figure 4. 16 : Spectres FTIR du CP avant et après le traitement des eaux usées de la STEP.

Tableau 4. 13 : Éluclation structurale FTIR du CP avant et après le traitement des eaux usées de la STEP

Avant le traitement	Après le traitement par le CP	Inférence	Composé responsable
3274.54	3281.54	O–H, N–H	Alcools, phénols, acides, amines, glycoprotéines
2921.63	-	CH ₃ , CH ₂ , CH, C=O	Alcanes, acide carboxylique
2361.41	2349.84	C≡N, C–H	Nitrile, Alcane,
-	1790.58	C=C	Aromatique
1611.23	1638.23	C=O, COO-	Acides carboxyliques
1428.30	1404.89	O–H, C=O	Phénols et carboxylates
1313.29	-	C–OH	Composés phénoliques
1045.23	1031.89	C–O–C, –OH	Polysaccharides
890.94	< 800	R–X, S–O, =C–H	bioligands azotés

Le déplacement des pics d'absorption signifie un changement dans l'environnement chimique des groupes fonctionnels et indique l'existence d'un processus de liaison des métaux entre le CP et les composés de pollution [171].

La figure (4.16) montre que les spectres du cactus et celui de la boue ne sont pas superposables, à cause du passage à une fréquence plus élevée de tous les pics d'absorption, et de la disparition des pics à 1313.29 cm^{-1} et 2920.37 cm^{-1} sur CP après le processus de floculation, Ceci signifie l'implication des composés phénoliques, d'acides carboxyliques, d'acides aminés, et des polysaccharides.

L'apparition des aromatiques après le traitement à 1313.29 cm^{-1} signifie la probable réaction des phénols avec des molécules dans le milieu réactionnel.

La persistance des polysaccharides et des composés phénoliques (avant - après) présume que l'élimination de la turbidité et la DCO et d'autres polluants des eaux usées de la STEP a eu lieu par adsorption et pontage, cette constatation a été faite aussi par Nharingo et al et Awwad et al [171,172].

4.6.2 Analyse morphologique de la boue des eaux usées de la STEP

La figure (4.17) montre la morphologie des boues produites après le traitement des eaux usées de la STEP de Ferdjioua par le CP par la microscopie électronique à balayage MEB. La surface des floccs présentent une structure très agrégée avec une haute densité en raison du dépôt de composés (DCO, MES,...etc) suite à la création des ponts d'adsorption décrits précédemment. La figure montre une prédominance de l'adsorption du type molécule-site.

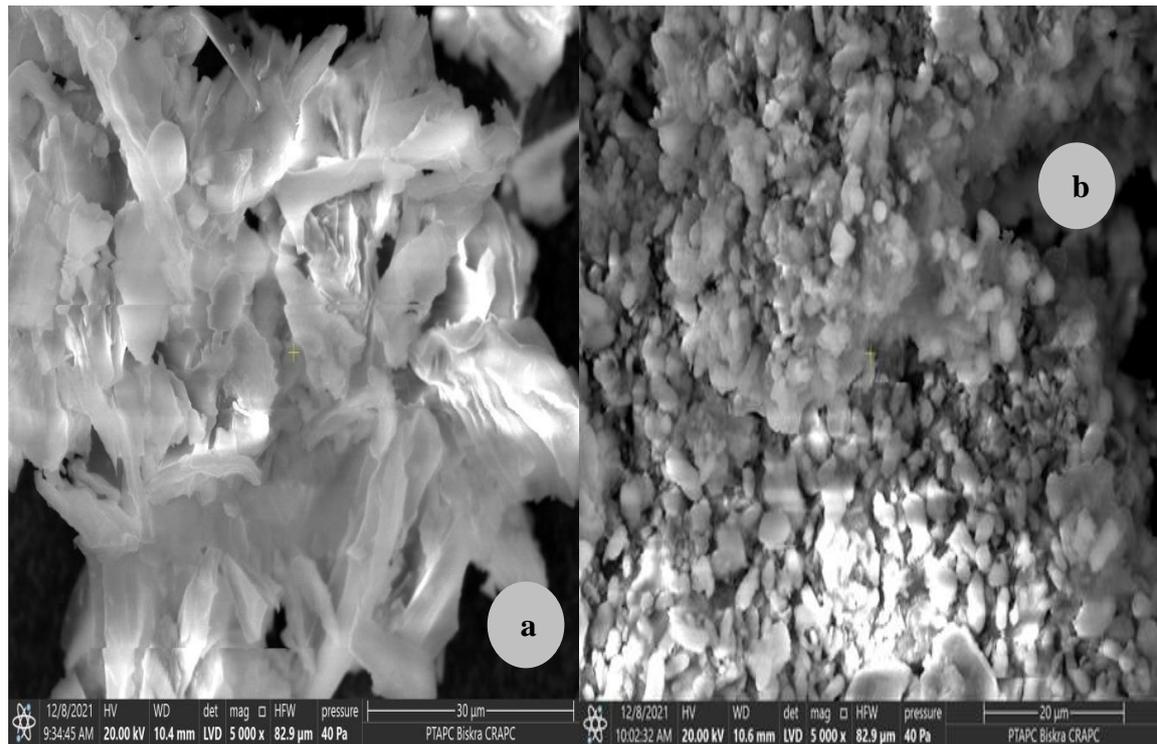


Figure 4. 17 : Structure morphologique du CP avant (a) et après le traitement des eaux usées.

4.7 Caractérisation des boues générées après le traitement des lixiviats du CET

4.7.1 Analyse structurale par spectroscopie FTIR des boues générées des lixiviats.

Pour clarifier davantage le mécanisme interne de la combinaison du CP-flocs, la spectroscopie FTIR a été utilisée pour identifier les probables liaisons chimiques entre les cladodes du cactus et les composés de pollution dans flocs formées après le prétraitement des lixiviats du CET Bougharb d'Ibn Badis (Tableau (4.14)).

Tableau 4. 14 : Éluclidation structurale FTIR du CP avant et après le traitement des lixiviats.

Avant traitement	Après traitement par le CP	Inférence	Composé responsable
3274.54	3269.72	O–H, N–H	Alcools, phénols, acides, amines, glycoprotéines
2921.63	2927.41	C–H	Alcane, acide carboxylique
2361.41	2360.55	C≡N, C–H	Nitrile
1611.23	1643.05	C=O, COO	Acides carboxyliques
-	1542.77, 1557.24	C=C	aromatique
1428.30	1449.24	C–OH	Phénols et carboxylates
1313.29	1396.21	–OH	Composés Phénoliques
-	1116.58		ethers aliphatiques
1045.23	1050.05	C–O–C,–OH	Polysaccharides

Les spectres infrarouges (FTIR) de la poudre des cladodes du cactus (figure 54.18)), affichent un nombre important de pics d'absorption, indiquant la complexité de la biomasse. Les résultats du tableau (4.14) ont révélé une hétérogénéité du coagulant (CP), mise en évidence par différents pics caractéristiques avec la présence éventuelle de groupements phénoliques, carboxyliques, hydroxyles et carbonyles. Ces groupes dans les biopolymère peuvent fonctionner comme donneurs de protons; par conséquent, des groupes déprotonés peuvent être impliqués dans la coordination avec les composés en solution. Les spectres FTIR ont confirmé les changements dans les groupes fonctionnels et les propriétés de surface du CP, illustrés par le déplacement de certaines bandes de groupes fonctionnels dû à la biosorption des colloïdes et des composés de pollution présents dans l'eau. Ces modifications peuvent être attribuées aux changements des contre-ions associés aux anions carboxylate et hydroxylate, suggérant que les groupes acides, carboxyle et hydroxyle, sont des contributeurs prédominants dans les processus de complexation et d'échange d'ions. Mohamed Ali Wahab et al ont confirmé cette hypothèse dans leur étude sur la rétention de l'ammonium avec le cactus [148].

Les changements de pics observés entre 1611.23 cm^{-1} et 1643.05 cm^{-1} , qui est la vibration d'étirement des liaisons CO due aux groupements carboxyle non ioniques

(COOH, COOCH₃), peuvent être attribués à des liaisons hydrogène entre acides carboxyliques ou leurs esters et des ions en solution, indiquant une probable adsorption.

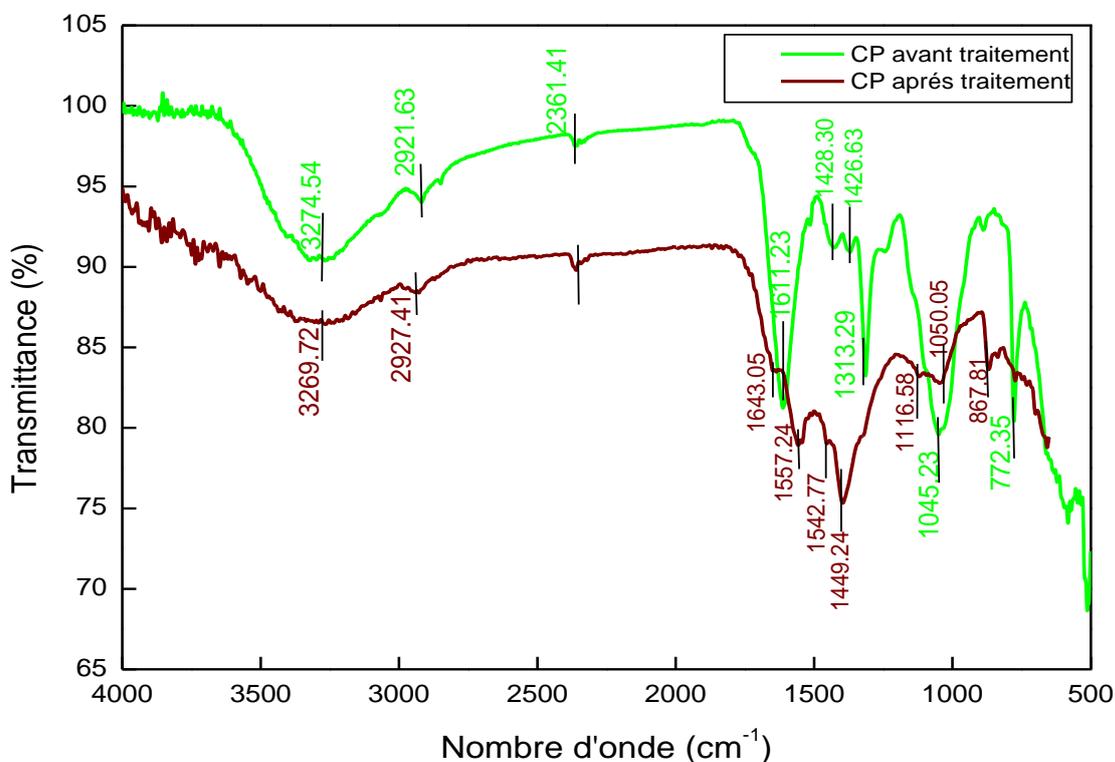


Figure 4. 18 : Spectres FTIR du CP avant et après le prétraitement des lixivats du CET.

4.7.2 Analyse morphologique par le MEB de la boue produite des lixivats du CET

L'analyse microstructurale des boues produites après le traitement des lixivats par le CP (figure 4.19 (a et b)) révèle des changements importants dans la morphologie de surface de la poudre des cladodes du cactus après coagulation/floculation de l'effluent. On remarque la formation d'une matrice dense et compacte avec une diminution du degré de porosité et de luminosité, et cela peut s'expliquer par l'adsorption des molécules contenues dans les lixivats sur les fissures et les pores du biomatériau. On peut voir clairement que le biomatériau a perdu partiellement sa rugosité laissant place à une forme plus ou moins aplatie, qui a la forme de toile d'araignée et est provoquée par une adsorption et un pontage avec une prédominance de l'adsorption du type molécule-molécule.

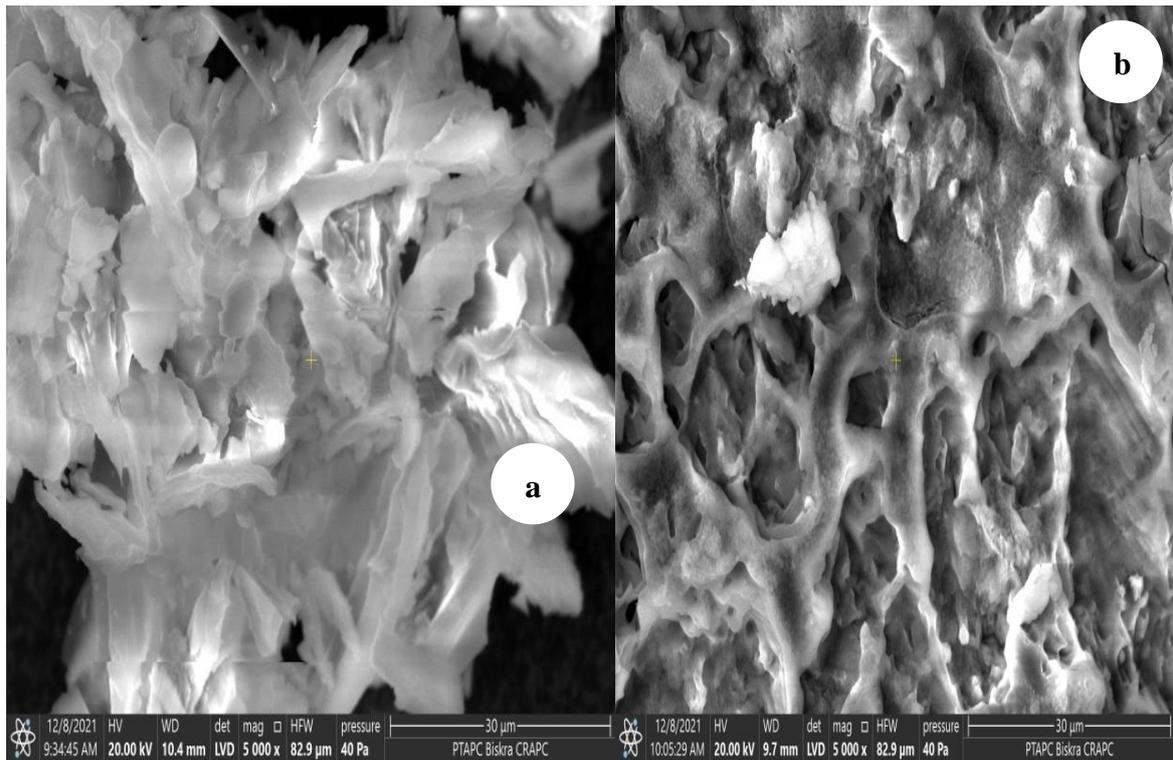


Figure 4. 19 : Examen morphologique du CP (a) avant le traitement et (b) après le traitement des lixiviats (boues).

Les résultats indiquent également l'apparition de certains éléments métalliques tels que le Fe, Pb, Cr, Zn, Cu et le Cl. L'analyse chimique par EDS prouve donc la validité de l'élimination des métaux lourds par le biomatériau (CP) (figure (4.20)).

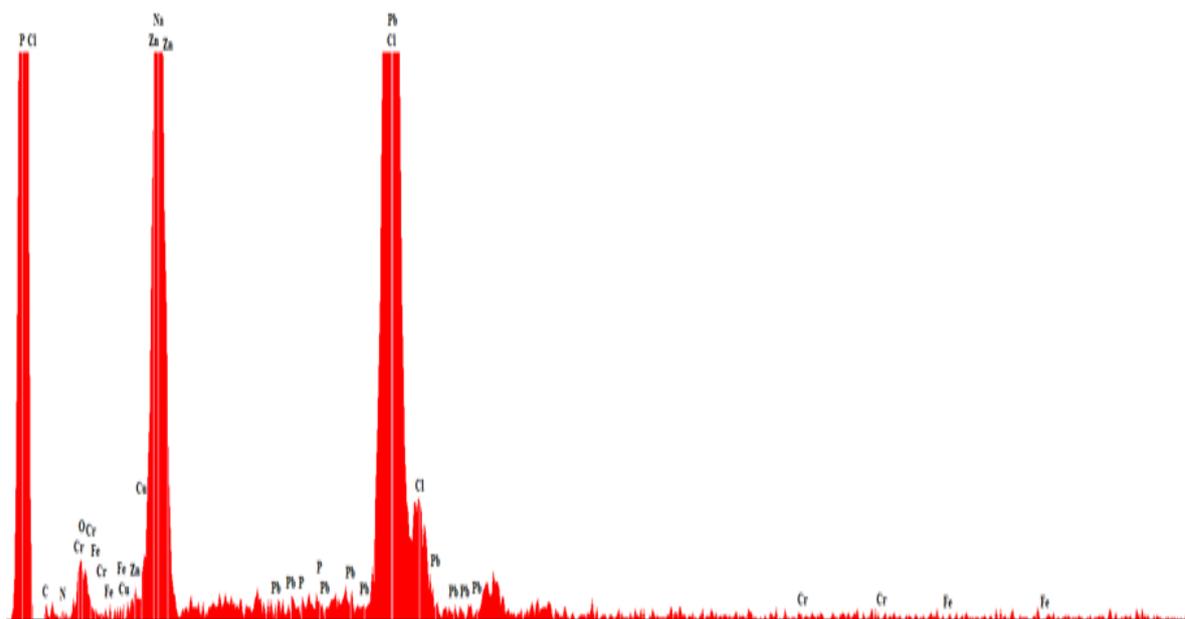


Figure 4. 20 : Analyse EDS des boues produites des lixiviats.

Conclusion

Diverses caractéristiques appropriées aux biomatériaux choisis pour la réalisation de cette étude présentent une application potentielle dans le traitement de différents rejets. Ces biomatériaux pourraient être des biocoagulants avec les propriétés ayant une variété de charge (positive ou négative), cette dernière leur permet de se lier aux particules chargées dans le milieu réactionnel. De plus, le caractère adsorbant leur facilite l'élimination des particules en suspension et colloïdales par le sous-processus de biosorption. Les groupes fonctionnels des biomatériaux identifiés par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier suggèrent la possibilité de la formation de plusieurs interactions lors du traitement soit par échange d'ions, liaison hydrogène ou les forces de Van der Waals. Les motifs des diffractogrammes DRX des deux biocoagulants indiquent le caractère amorphe et cristallin avec des pics identifiants la présence des cations divalents tels que le Ca^{+2} , Mg^{+2} qui peuvent être impliqués dans le processus de la biocoagulation en tant qu'électrolytes naturels. La morphologie de la poudre des cladodes du cactus et de la caroube montre des structures pleinement poreuses avec des surfaces spécifiques appréciables, ce qui augmente la probabilité de sorption des particules polluantes. Les composés phénoliques ont une capacité forte d'intervenir à plusieurs réactions chimiques, tel que la capacité de piégeage et la réduction des radicaux libres (activité antioxydantes). Un autre avantage de leur présence massive dans les extraits des cladodes du cactus, bien que ce n'est pas l'objectif de cette étude, il le nomme comme un espoir curatif du cancer.

Sur la base de la caractérisation du CP nous pouvons conclure que :

- Du fait que la teneur protéique est considérable, une élimination des MES par neutralisation de charge est suggérée,
- La présence des cations divalents tels que Ca^{+2} , Mg^{+2} , K^{+} et Na^{+} identifiés par la DRX qui sont considérés comme électrolytes naturels,
- La présence de l'acide polygalacturonique et galactomannane (gomme de la caroube) suggère fortement que la déstabilisation des particules peut avoir lieu par adsorption et neutralisation de charge, ainsi que par adsorption et pontage interparticulaire.

CHAPITRE V

RESULTATS ET DISCUSSION

Introduction

Comme présenté au chapitre II, il existe de nombreuses techniques qui permettent un traitement efficace des eaux usées en utilisant une grande variété de matériaux synthétiques. Cependant, en raison de la faible biodégradabilité, étant néfaste pour l'environnement et l'homme. L'application de la chimie verte pour préserver la santé humaine et protéger l'environnement est la principale motivation de cette recherche expérimentale. La substitution des produits chimiques par des matériaux plus respectueux de l'environnement est l'un des douze principes de la chimie verte. Le procédé adopté comme procédé vert pour la dépollution des eaux usées est la coagulation/floculation en utilisant des matériaux naturels biodégradables.

Afin d'évaluer et d'apprécier la performance et l'adaptation de la biocoagulation envers différents types de rejets, nous nous sommes intéressés à la prise en charge de trois rejets modèles à savoir ;

Partie I : Un rejet modèle synthétique de tannerie chargé en bleu de méthylène.

Parti II : Des lixiviats réels provenant du centre d'enfouissement technique Bouharb de la commune d'Ibn Badis (El Heria) wilaya de Constantine.

Partie III : Des eaux usées réelles de la station d'épuration (STEP) de Ferdjioua, Mila.

Chaque type de rejet a fait l'objet d'une étude expérimentale détaillée. Par conséquent ce chapitre est réparti en trois sections distinctes contenant une étude de l'influence des paramètres du traitement, optimisation et modélisation ainsi qu'une discussion et analyse des résultats obtenus et leur interprétation.

PARTIE I : APPLICATION DES BIOMATERIAUX POUR LE TRAITEMENT D'UNE SOLUTION AQUEUSE DU BLEU DE METHYLENE

Introduction

Dans cette partie, nous avons considéré un colorant cationique ; le bleu de méthylène, pris comme polluant modèle afin d'évaluer la performance de nos biomatériaux ; la caroube et les cladodes du figuier de barbarie (le cactus). Bien que des approches très intéressantes aient été proposées pour une élimination efficace de la couleur, il est difficile de trouver une solution qui fonctionne pour la large gamme de colorants existants et qui soit efficace pour les mélanges complexes de certains effluents de tanneries. Par conséquent, plusieurs facteurs doivent être pris en compte; tels que le type et la concentration initiale des colorants présents, la présence éventuelle d'autres substances interférentes, le pH et la température de fonctionnement [173]. Dans ce contexte, l'utilisation des biomatériaux qui sont à la fois naturels, respectueux de l'environnement, et moins onéreux pourrait être une solution prometteuse à envisager, possibles à mettre en œuvre dans le futur pour le traitement des eaux usées contenant des colorants et qui entrent dans le cadre du développement durable.

L'objectif de cette partie est d'évaluer le potentiel des cladodes du figuier de barbarie à l'état solide comme biocoagulant pour la dépollution d'une solution aqueuse chargée en bleu de méthylène. Malheureusement les résultats expérimentaux ont montré la limite de l'efficacité du Cactus sous ses deux états, liquide (test préliminaire) et solide, pour l'enlèvement de la couleur. Des tests d'investigation au laboratoire nous ont conduit à coupler deux biomatériaux à savoir la poudre de la caroube comme biocoagulant (Car) et la poudre du cactus comme biofloculant (CP) où la dépollution était appréciable et répondant aux normes en vigueur.

L'optimisation d'un procédé est une étape primordiale en génie des procédés, afin de déterminer les valeurs des paramètres qui contrôlent le processus et qui mènent à un rendement optimal à travers des modèles ou des corrélations.

D'après la littérature de nombreux paramètres opératoires tel que : la dose du coagulant, la dose du floculant, le temps, le pH, la vitesse d'agitation, la charge initiale en pollution, et la température, peuvent influencer le procédé de la coagulation lors de l'élimination de la charge polluante en terme de DCO, turbidité, ...etc. Dans cette étude nous avons retenu les paramètres suivants :

- La dose de la caroube comme biocoagulant [car] (g/L) ;
- La dose du cactus comme biofloculant [cac] (mg/L) ;
- Le pH initial du milieu ;
- La concentration initiale du colorant [BM]₀ (mg/L) ;

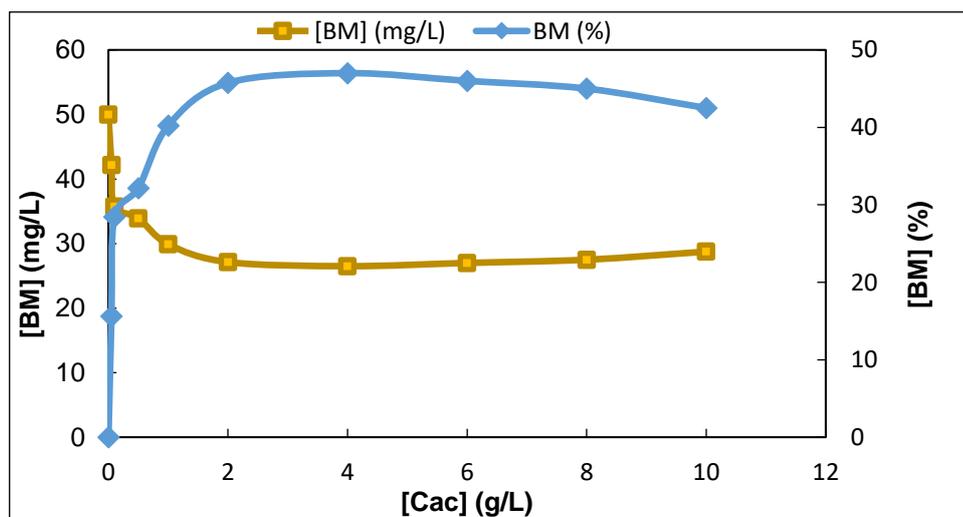
L'influence de ces facteurs a été investiguée en termes de rendement d'élimination de la demande chimique en oxygène Y_{DCO} (%) et de la concentration du colorant $Y_{[BM]}$ (%).

5.1 Evaluation du pouvoir épuratoire du cactus poudre

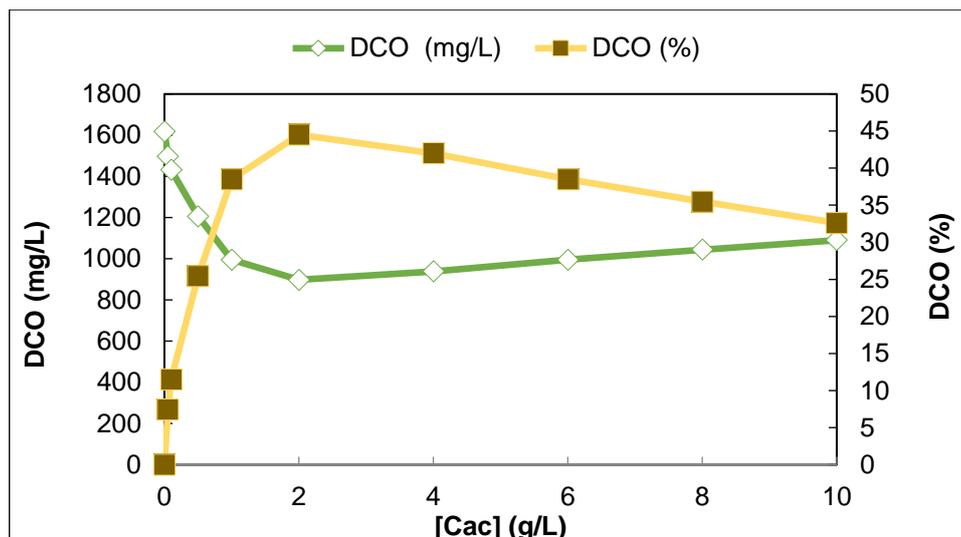
Afin de tester le pouvoir épuratoire de notre biomatériau, nous avons, dans un premier temps, mené notre étude d'exploration sur une solution synthétique du bleu de méthylène à 50 mg/L. Au cours de cette première étape, la formation des floes ainsi que l'évolution de la concentration en BM et la DCO ont été suivies en fonction de la dose du cactus poudre et du pH. Les essais de coagulation/floculation ont été menés par un Jar-test selon les étapes décrites dans le chapitre III.

5.1.1 Effet de la dose du cactus poudre

Afin d'examiner l'influence de la masse de la poudre du cactus comme biocoagulant sur l'efficacité de la coagulation/floculation; des tests ont été menés en variant la masse de 0.05 g/L à 10g/L. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure (5.1).



(a)



(b)

Figure 5. 1 : Abattement du bleu de méthylène en fonction de [Cac].

Conditions: $[BM]_0 = 50 \text{ mg/L}$, $DCO_0 = 1618 \text{ mg/L}$, $pH_0 = 8.04$, $T_0 = 16.8^\circ\text{C}$.

L'ensemble des essais montre donc que le cactus poudre présente une capacité de coagulation/floculation, mais avec un taux relativement faible. On constate que l'efficacité maximale de l'élimination a atteint les 45.75 % en terme de concentration [BM], et 44.5 % en terme de DCO en utilisant 2 g/L du cactus poudre à pH naturel de 8.04.

5.1.2 Effet du pH

Le pH est un facteur très important à considérer dans le phénomène de coagulation/floculation car ce dernier conditionne l'état des substances et la charge de surface. Son influence a été menée en modifiant le pH initial de la solution avec le NaOH et le HCl afin d'avoir un intervalle de 2 à 12. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure (5.2).

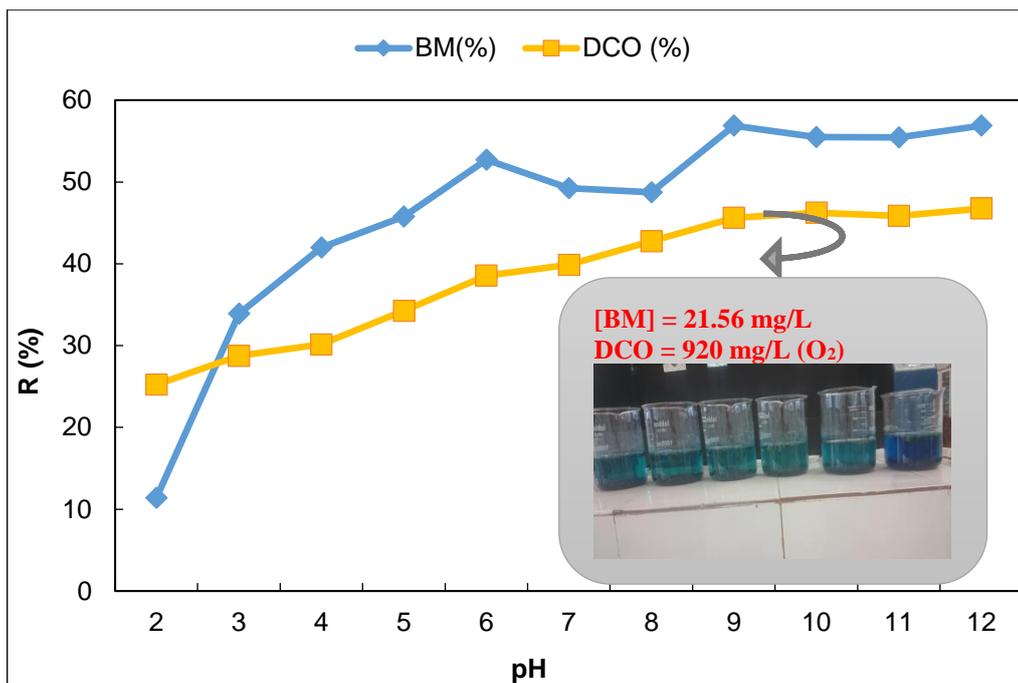


Figure 5. 2 : Abattement du bleu de méthylène en fonction du pH.

Conditions: $[BM]_0 = 50 \text{ mg/L}$, $DCO_0 = 1617 \text{ mg/L}$, $T_0 = 16.9 \text{ }^\circ\text{C}$, $[Cac] = 2 \text{ g/L}$

La figure (5.2) montre que le cactus poudre a un effet significatif à pH basique. Nous remarquons que la DCO finale est de $920 \text{ mg/L(O}_2\text{)}$, elle est largement supérieur à celle stipulée $250 \text{ mg/L(O}_2\text{)}$ par la norme Algérienne des rejets industriels des tanneries [135].

5.2 Test de coagulation/floculation avec la poudre de caroube et la poudre du cactus

Suite aux résultats précédents, une réflexion a eu lieu en se basant sur la valorisation des matériaux naturels et qui a été sanctionné par l'utilisation d'un autre biomatériau plus puissant que le cactus en terme de décoloration, utilisé ultérieurement dans la sorption des colorant par Arris et al [174].

Nous tenons à signaler qu'au cours du processus de biocoagulation avec la caroube, une turbidité s'est développée dans les solutions finales, probablement suite à sa dissolution. Vu que la poudre du cactus arrive à générer des floccs bien apparents (le premier test), elle a été considérée comme flocculant, complétant le traitement de coagulation par la poudre de caroube. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure (5.3).

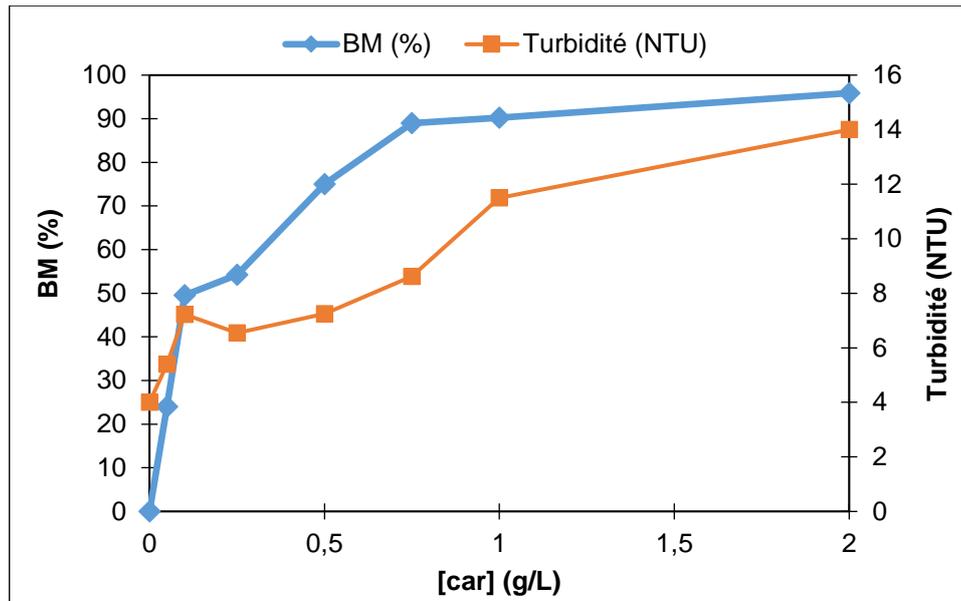


Figure 5. 3 : Effet de la dose de la caroube sur l'élimination du bleu de méthylène.

Conditions: $[BM]_0 = 50 \text{ mg/L}$, $DCO_0 = 1617 \text{ mg/L}$, $pH_0 = 8.04$, $T_0 = 16.8^\circ\text{C}$.

La poudre de la caroube a montré une excellente capacité de réduction du colorant, plus de 99% du rendement ont été obtenu, mais le seul inconvénient était l'augmentation de la turbidité à la fin du traitement (figure (5.3)), ce qui nous a conduit à utiliser le cactus poudre comme flocculant pour surmonter cet inconvénient (figure (5.4)).

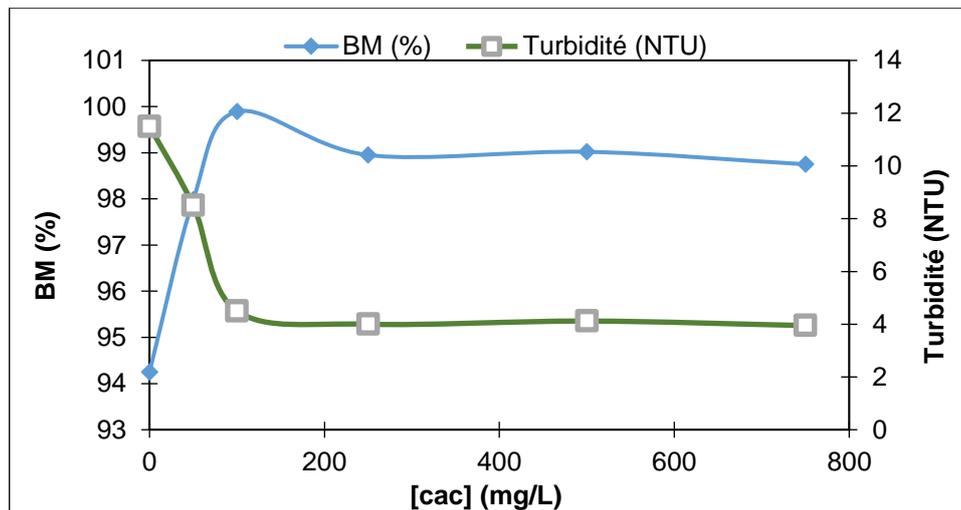


Figure 5. 4 : Effet de la dose de la caroube sur l'élimination du bleu de méthylène.

Conditions: $[BM]_0 = 50 \text{ mg/L}$, $DCO_0 = 1617 \text{ mg/L}$, $pH_0 = 8.04$, $T_0 = 16.8^\circ\text{C}$, $[car] = 0.75 \text{ g/L}$.

D'après la figure (5.4) nous pouvons voir clairement que l'ajout de la poudre du figuier barbarie comme flocculant a vraiment amélioré le traitement. La turbidité a été réduite de 12 à 4 NTU.

5.3 Modélisation de l'élimination du Bleu de méthylène et la DCO par le procédé de la biocoagulation/biofloculation

La méthodologie des plans d'expériences basée sur la méthode des surfaces de réponses (MSR) de type composite MSR/CCFC (méthodologie des surfaces de réponse par la conception composite à face centrale) est utilisée afin de minimiser le nombre des essais expérimentaux d'optimisation, de déterminer les conditions optimales conduisant à un meilleur traitement, et pour obtenir des modèles mathématiques qui décrivent adéquatement le procédé. La connaissance des facteurs les plus critiques et leur région d'intérêt est indispensable, pour cela l'étude préliminaire sur l'effet du dosage du biocoagulant et du bioflocculant sur le processus de la biocoagulation/biofloculation réalisée dans la section précédente nous a permis de définir le domaine d'étude.

5.3.1 Définition du domaine d'étude du traitement du BM

Nous avons étudié l'influence des quatre facteurs sélectionnés comme variables indépendantes à savoir ; la dose de la poudre de caroube (X_1), la dose de la poudre du cactus (X_2), le pH de la solution initiale (X_3) et la concentration initiale du colorant (X_4), sur le rendement des grandeurs considérées comme réponses : la réduction de la concentration du colorant $Y_{(BM)}(\%)$ et la réduction de la demande chimique en oxygène $Y_{DCO}(\%)$. Toutes les expériences sont menées en triple pour chaque essai. Le choix des plages et des niveaux des variables considérés est inspiré de l'étude préliminaire (section 5.1). Ils sont présentés dans le tableau (5.1) en valeurs codées et réelles.

Chaque variable a été codée à cinq niveaux : -1, -0.5, 0, 0.5, 1 (tableau (5.1)).

Les facteurs réels (x_1, x_2, x_3, x_4) sont codés en utilisant la relation suivante

$$X_i = \frac{x_i - x_{cp}}{\Delta x_i} \quad (5.1)$$

Où X_i : est la variable codée ;

x_i : est la variable réelle ;

x_{cp} : est la valeur réelle au centre du domaine expérimental ($x_{cp} = (x_{max} + x_{min})/2$);

Δx_i : est la valeur du pas de la variation de la variable réelle.

Pour le passage du niveau des variables réelles au niveau des variables codées, les équations suivantes ont été utilisées :

- Biocoagulant : $X_1 = ([Car] - 0.55) / 0.225$,
- Biofloculant : $X_2 = ([Cac] - 0.075) / 0.0125$,
- pH : $X_3 = (pH - 7) / 5$,
- Concentration initiale du BM : $X_4 = ([BM] - 0.03) / 0.01$.

Tableau 5. 1 : Domaine expérimental du traitement du BM.

Variables	Gamme et niveau				
	-1	-0.5	0	+0.5	+1
Dose du biocoagulant [Car], (X_1) (g/L)	0.1	0.325	0.55	0.775	1
Dose du biofloculant [Cac], (X_2) (g/L)	0.05	0.0625	0.075	0.0875	0.1
pH (X_3)	2	4.5	7	9.5	12
[BM] ₀ (X_4) (g/L)	0.01	0.02	0.03	0.04	0.05

5.3.2 Conception du plan CCFC et développement des modèles de régression pour le traitement du rejet du BM par la Car et le CP

Afin d'étudier l'effet combiné des facteurs influençant le procédé de la biocoagulation/biofloculation, des expériences ont été réalisées à différentes combinaisons de paramètres physiques, où chaque réponse $Y = f(X)$ a été évaluée en fonction des quatre variables: la dose du biocoagulant, la dose du biofloculant, la valeur initiale du pH et la concentration initiale du colorant.

Le modèle mathématique est une équation polynomiale du second ordre qui corrèle les variables dépendantes et indépendantes. Le plan composite à face centrales (CCFC), présenté dans le tableau (5.2) a permis le développement de l'équation mathématique suivante :

$$Y(\%) = a_0 + a_1X_1 + a_2X_2 + a_3X_3 + a_4X_4 + a_{12}X_1X_2 + a_{13}X_1X_3 + a_{23}X_2X_3 + a_{14}X_1X_4 + a_{24}X_2X_4 + a_{34}X_3X_4 + a_{11}X_1^2 + a_{22}X_2^2 + a_{33}X_3^2 + a_{44}X_4^2 \quad (5.2)$$

Avec :

Y_i : est la variable de réponse du rendement de la réduction de la couleur ($Y_{[BM]}$) et de la DCO (Y_{DCO});

a_0 : est une constante;

a_1, a_2, a_3, a_4 : sont des coefficients de régression pour l'effet linéaire;

$a_{11}, a_{22}, a_{33}, a_{44}$: sont les coefficients de régression pour l'effet quadratique ;

$a_{12}, a_{13}, a_{23}, a_{14}, a_{24}, a_{34}$: sont les coefficients de régression pour l'effet de l'interaction.

Le nombre total d'expériences requises pour cette étude est 31 soit : $2^4 = 16$ essais d'un plan factoriel complet, 7 essais au centre du domaine d'étude et 8 essais du plan en étoile avec une distance $\alpha = 1$. Toutes les analyses statistiques ont été effectuées à l'aide du logiciel MINITAB (version 17).

Les 31 expériences ont été réalisées en faisant varier les quatre variables selon le tableau (5.2) de la matrice (CCFC) qui représente le rendement en valeur expérimentale et prédite de la réduction de la concentration de BM et la DCO.

Tableau 5. 2 : Matrice expérimentale du traitement du du BM

Essai	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	Y _[BM] (%)		Y _{DCO} (%)	
					Expérimentale	Prédite	Expérimentale	Prédite
1	-1	-1	-1	-1	61.30	58.78	38.20	43.53
2	1	-1	-1	-1	87.42	89.51	73.10	62.42
3	-1	1	-1	-1	62.53	63.51	41.50	40.80
4	1	1	-1	-1	90.89	90.01	43.50	48.91
5	-1	-1	1	-1	52.14	56.10	43.20	40.22
6	1	-1	1	-1	90.35	86.76	30.00	37.83
7	-1	1	1	-1	61.87	60.81	42.50	39.57
8	1	1	1	-1	86.53	87.23	28.00	26.40
9	-1	-1	-1	1	49.98	51.66	35.50	32.21
10	1	-1	-1	1	90.05	88.83	65.00	72.82
11	-1	1	-1	1	54.23	55.53	43.60	40.66
12	1	1	-1	1	90.05	88.46	72.40	70.49
13	-1	-1	1	1	50.98	49.58	25.50	24.98
14	1	-1	1	1	85.29	86.68	48.50	44.31
15	-1	1	1	1	53.14	53.43	29.70	35.50
16	1	1	1	1	86.05	86.29	44.50	44.06
17	-0.5	0	0	0	87.23	80.26	49.60	53.88
18	0.5	0	0	0	90.97	96.16	65.44	60.74
19	0	-0.5	0	0	89.35	88.05	59.52	60.67
20	0	0.5	0	0	89.61	89.14	61.50	59.93
21	0	0	-0.5	0	90.17	89.98	63.22	64.94
22	0	0	0.5	0	90.35	88.77	59.64	57.50
23	0	0	0	-0.5	90.35	90.47	58.44	58.87
24	0	0	0	0.5	90.35	88.46	61.30	60.45
25	0	0	0	0	89.25	90.03	60.24	60.66
26	0	0	0	0	89.00	90.03	59.86	60.66
27	0	0	0	0	89.41	90.03	61.00	60.66
28	0	0	0	0	89.00	90.03	60.33	60.66
29	0	0	0	0	89.00	90.03	60.33	60.66
30	0	0	0	0	89.00	90.03	61.40	60.66
31	0	0	0	0	89.00	90.03	59.97	60.66

Une analyse des résultats expérimentaux a été réalisée et les réponses sont évaluées sous forme d'équations polynomiales du deuxième ordre. Les modèles quadratiques des rendements de l'élimination du BM et de DCO sont représentés par les équations (5.3) et (5.4) en fonction des valeurs codés et les équations (5.5) et (5.6) en fonction des valeurs réelles, respectivement.

$$Y_{[BM]} (\%) = 90.04 + 15.90X_1 + 1.08X_2 - 1.21X_3 - 2.02X_4 - 7.28X_1^2 - 5.76X_2^2 - 2.64X_3^2 - 2.68X_4^2 - 1.06X_1 X_2 - 0.02X_1 X_3 + 1.61X_1 X_4 - 0.008 X_2 X_3 - 0.22X_2 X_4 + 0.15 X_3 X_4 \quad (5.3)$$

$$Y_{COD} (\%) = 60.67 + 6.86X_1 - 7.44 X_3 + 1.58 X_4 - 13.4 X_1^2 - 1.4 X_2^2 + 2.2 X_3^2 - 4 X_4^2 - 2.70 X_1 X_2 - 5.32 X_1 X_3 + 5.43 X_1 X_4 + 0.52 X_2 X_3 + 2.80 X_2 X_4 - 0.98 X_3 X_4 \quad (5.4)$$

$$Y_{[BM]} (\%) = -2.6 + 76.6[car] + 1491[cac] + 1.20pH + 165[BM]_0 - 36.0[car]^2 - 9216[CP]^2 - 0.106pH^2 - 5701[BM]_0^2 - 94.2[car][CP] - 0.008[car]pH + 178.9[car][BM]_0 - 0.06[cac]pH - 430[cac][BM]_0 + 1.50pH[BM]_0 \quad (5.5)$$

$$Y_{COD} (\%) = 28.6 + 104.5[car] + 252[cac] - 1.46pH - 2[BM]_0 - 66.2[car]^2 - 2310[CP]^2 + 0.09pH^2 - 10010[BM]_0^2 - 239[car][cac] - 2.36[car]pH + 603[car][BM]_0 + 4.2[cac]pH + 5587[cac][BM]_0 - 9.8pH [BM]_0 \quad (5.6)$$

➤ Diagnostique graphique des valeurs expérimentales et valeurs prédites

Les graphiques de diagnostic des valeurs prédites par rapport aux valeurs réelles des rendements de la réduction de la concentration du BM et la DCO sont illustrés sur la figure (5.5). Les points des données sont étroitement répartis autour de la première bissectrice, indiquant un très bon ajustement entre les résultats simulés et expérimentaux. Aussi, les valeurs du coefficient de détermination R^2 pour l'abattement de la concentration du BM et de la DCO sont respectivement $R^2_{[BM]} = 97.88 \%$ et $R^2_{DCO} = 91.75 \%$.

Donc, nous pouvons conclure que le modèle mathématique prédit décrit parfaitement les résultats expérimentaux.

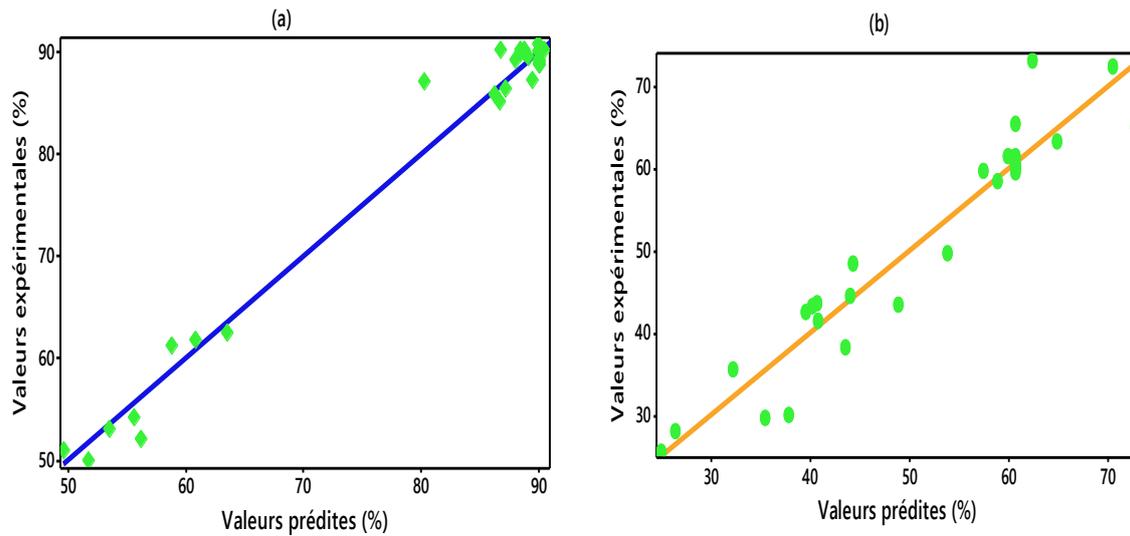


Figure 5.5 : Valeurs prédites et valeurs expérimentales de l'efficacité de la réduction de [BM] (a) et de la DCO (b).

5.3.3 Analyses statistiques et validation des modèles du traitement du BM

➤ Analyse de la variance pour le traitement du rejet de BM par la Car et le CP

Dans l'ensemble, le test d'influence des facteurs sur les variations d'une réponse donnée fait l'objet d'une analyse de variance (ANOVA). Elle est recommandée pour examiner l'efficacité et la signification du modèle [175].

Afin d'évaluer la qualité de l'ajustement et d'examiner l'efficacité et la signification statistique du modèle, des tests statistiques du modèle ont été effectués avec le test de Fisher et le test de Student fournis par l'analyse de la variance (ANOVA).

Le rapport de variation de Fisher (valeur de F) est le rapport entre le carré moyen du modèle et l'erreur résiduelle, qui est une mesure statistique utilisée pour savoir dans quelle mesure les facteurs représentent la variation des données par rapport à leur moyenne [176]. Les valeurs de F du modèle obtenues à l'aide du logiciel 'Minitab' sont comparées avec la valeur critique de F répertoriée dans la table de Fischer-Snedecor pour deux degrés de liberté (ν_1, ν_2) et un risque de 5 % $F_{(14,16, 0.05)}$. Pour être significatives, les valeurs de F du système étudié devraient être supérieures à la valeur de F critique.

Les valeurs de F obtenues sont :

- Pour la [BM] : **52.64**
- Pour la DCO : **12.71**

Ces deux valeurs sont significativement plus élevées que la valeur F_{critique} ($F_{14, 16, 0.05} = 2.373$) associée à un niveau de risque de 5%. Ceci confirme parfaitement l'adéquation du modèle.

Le tableau (5.3) regroupe les paramètres statistiques fournis par l'analyse ANOVA pour les rendements d'élimination du BM et de la DCO.

Tableau 5.3 : ANOVA des modèles quadratiques du traitement du BM.

Réponse	Source	Somme des carrés	Degré de liberté	Moyenne du carré	F- value	p-value
(1) Rendement de la réduction de [BM] (%)	Modèle	6682.79	14	477.34	52.64	0.000
	résiduelles	145.09	16	9.07		
	Total	6827.88	30			
(2) Rendement de la réduction de la DCO (%)	Modèle	4943.21	14	353.086	12.71	0.000
	résiduelles	444.41	16	44.256		
	Total	5387.62	30			

(1) $R^2 = 97.88 \%$, $R^2_{\text{ajusté}} = 96.02 \%$, (2) $R^2 = 91.75 \%$, $R^2_{\text{ajusté}} = 84.53 \%$

Les modèles sont validés du point de vue statistique et ils donnent une bonne prédiction des données expérimentales, avec une valeur appréciable du coefficient de régression du rendement de la réduction du BM, R^2 qui est de **0.978**. Cette dernière indique que seulement **2.2%** de l'écart des données ne peut pas être expliqué par le modèle polynomial développé.

La valeur du coefficient de corrélation du rendement de la réduction de la DCO, R^2 est égal à **0.917** indiquant que plus de **91.75%** de l'écart des données peut être expliqué par le modèle empirique développé. Aussi, la valeur de $R^2_{\text{ajusté}}$ est en accord avec les statistiques ajustées ($R_{\text{ajusté}}^2 = 0.845$), ce qui implique que les termes significatifs ont été inclusifs dans le modèle de régression.

➤ Test de student

Pour vérifier et confirmer la signification de chacun des coefficients, il est recommandé d'utiliser la valeur de p ou le test de *Student* comme outil afin de comprendre le motif d'interaction mutuelle entre les facteurs. Plus la valeur de t est grande et plus la valeur de p est petite, plus le coefficient correspondant est significatif [177,178]. Si la valeur de p est supérieure à 0.05, on peut conclure que le terme n'a pas d'effet significatif sur la réponse prédite [179].

Les valeurs des coefficients de régression, les valeurs de *t-student* et les valeurs des probabilités p associés sont présentées dans le tableau (5.4).

Tableau5. 4 : Test de student pour le traitement du BM.

Réponses étudiées	Coefficients codés		t-values		p-values	
	$Y_{[BM]}$ (%)	Y_{COD} (%)	$Y_{[BM]}$ (%)	Y_{COD} (%)	$Y_{[BM]}$ (%)	Y_{COD} (%)
Constantes	90.04	60.67	111.95	43.10	0.000 ^a	0.000 ^a
X ₁ : [car]	15.09	6.86	21.45	5.29	0.000^a	0.000^a
X ₂ : [cac]	1.08	-0.74	1.46	-0.58	0.163 ^b	0.573 ^b
X ₃ : pH	-1.21	-7.43	-1.64	-5.73	0.121 ^b	0.000^a
X ₄ : [BM] ₀	-2.02	1.58	-2.72	1.22	0.015^a	0.240 ^b
X ₁ ² : [car] ²	-7.28	-13.40	-0.99	-1.04	0.339 ^b	0.315 ^b
X ₂ ² : [cac] ²	-5.76	-1.44	-0.78	-0.11	0.447 ^b	0.912 ^b
X ₃ ² : pH ²	-2.64	2.23	-0.36	0.17	0.725 ^b	0.865 ^b
X ₄ ² : [BM] ₀ ²	-2.68	-4.00	-0.31	-0.31	0.761 ^b	0.761 ^b
X ₁ *X ₂ : [car]*[cac]	-1.06	-2.69	-1.41	-2.04	0.178 ^b	0.058 ^b
X ₁ *X ₃ : [car]*pH	-0.02	-5.31	-0.02	-4.04	0.982 ^b	0.001^a
X ₁ *X ₄ : [car]*[BM] ₀	1.61	5.43	2.14	4.12	0.048^a	0.001^a
X ₂ *X ₃ : [cac]*pH	-0.008	0.51	-0.01	0.39	0.992 ^b	0.699 ^b
X ₂ *X ₄ : [cac]*[BM] ₀	-0.22	2.79	-0.29	2.12	0.779 ^b	0.05^a
X ₃ *X ₄ : pH*[BM] ₀	0.15	-0.98	0.20	-0.74	0.845 ^b	0.467 ^b

^a terme signifiant, ^b terme insignifiant.

D'après la table de student la valeur de $t_{critique}$ est déterminée en fonction des valeurs de α et ν avec ($\nu = n-p = 16$) degré de liberté. Pour un risque $\alpha = 5\%$, la valeur de $t_{critique} (16, 0.05) = 2.12$.

Si : $|t| > 2.12 \rightarrow$ L'effet est **significatif** ;

$|t| < 2.12 \rightarrow$ L'effet n'est **pas significatif**.

D'après le test de student, les paramètres significatifs sont:

✿ Pour [BM] : X₁[car] et X₄[BM]₀, X₁₄ [car]*[BM]₀

Avec une force d'effet : [car] > [BM]₀ > [car]*[BM]₀

✿ Pour la DCO : X₁[car] et X₃ pH, X₁₃ [car]*pH, X₁₄ [car][BM]₀ et X₂₄ [cac][BM]₀

Avec une force d'effet : [car] > pH > [car][BM]₀ > [car]*pH > [cac][BM]₀

5.3.4 Analyse graphique

➤ Diagrammes des effets principaux et des effets de l'interaction

Les diagrammes des effets principaux et des effets de l'interaction des quatre paramètres étudiés pour les rendements de la réduction de la concentration du bleu de méthylène et de la DCO sont présentés dans les figures (5.6) et (5.7), respectivement. Un effet principal se produit lorsque la réponse moyenne change selon le niveau d'un facteur. Il est utilisé pour comparer la force relative de l'effet entre les facteurs. En analysant les graphiques des figures (5.6 (a) et 5.7(a)), il semble que le comportement des facteurs varie d'une réponse à une autre. L'interaction entre les facteurs se produit lorsque le changement de réponse du

bas niveau au niveau élevé d'un facteur est différent du changement de réponse aux deux mêmes niveaux d'un second facteur.

Quant le rendement de la réduction du BM est la réponse considérée, et à partir des graphiques représentés sur la figure (5.6), on peut remarquer que la dose du biocoagulant (X_1), la $[BM]_0$ (X_4) sont les variables indépendantes les plus significantes, avec un léger effet de leur interaction (X_{14}). Le rendement a atteint la valeur de 90.97 % et 90.35 % pour une dose de biocoagulant de $[car] = 0.775$ g/L et une concentration initiale du bleu de méthylène $[BM]_0 = 20$ mg/L, respectivement. Il est à remarquer qu'il n'y a pas d'interaction significative entre tous les facteurs (les courbes d'interaction sont presque parallèles).

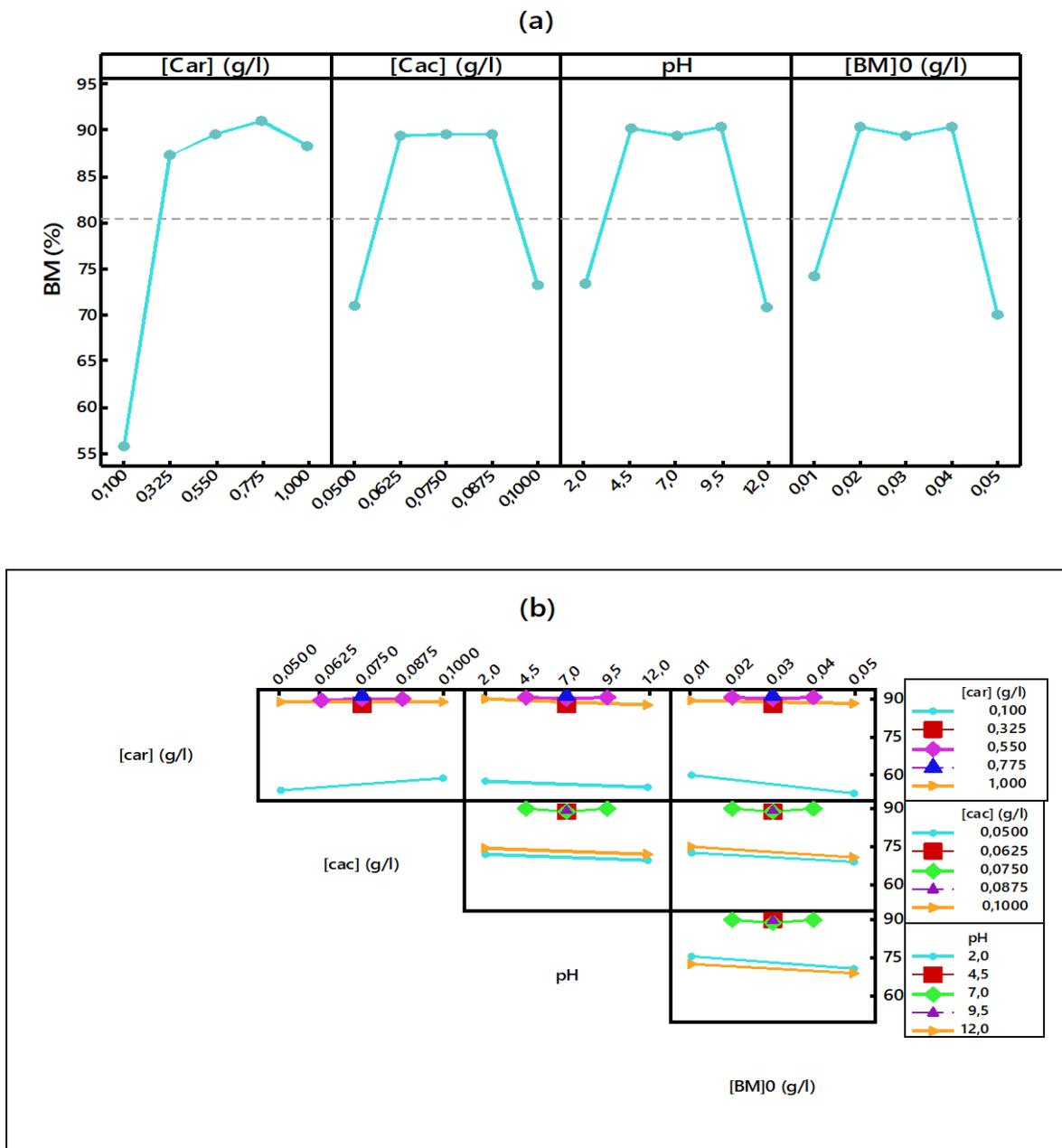


Figure 5. 6 : Diagrammes des effets principaux (a) et d'interaction (b) du [BM] (%).

La figure (5.7) montre que l'efficacité de la biocoagulation/biofloculation en terme de DCO dépend fortement de la dose du biocoagulant (X_1) et du pH initial de la solution (X_3), elle atteint les **65%** et **63 %** à un dosage de biocoagulant égal à $0,775 \text{ g.L}^{-1}$ et à un pH de 4.5 respectivement. La figure (5.6 (b)) indique un fort effet d'interaction des couples suivants: $[\text{car}] * \text{pH}$, $[\text{car}] * [\text{BM}]_0$, $[\text{cac}] * [\text{BM}]_0$, tandis que l'interaction entre $[\text{car}]$ et $[\text{cac}]$ est moins significative dans l'élimination de la DCO. Ces résultats confirment le test de student déjà effectué.

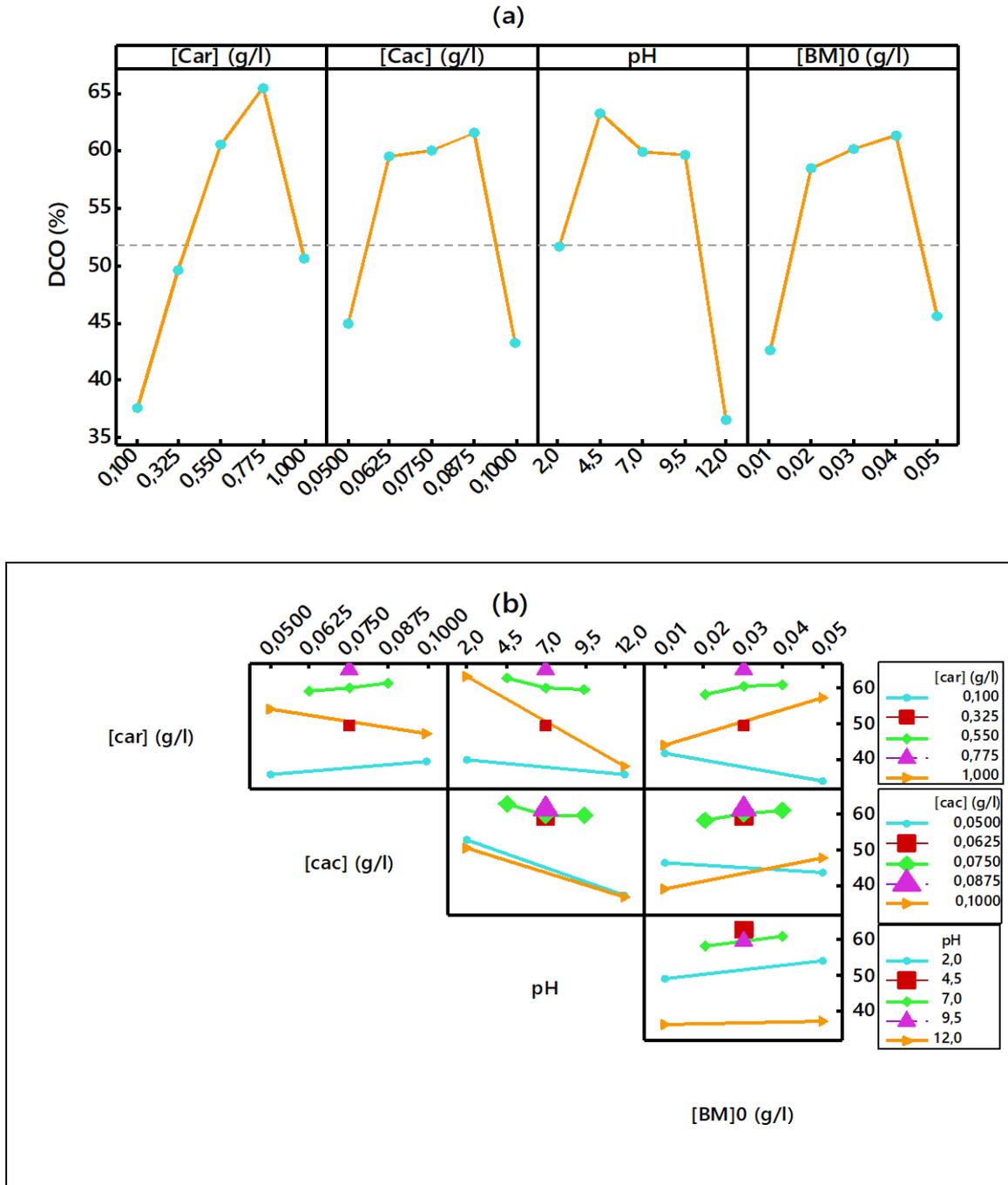


Figure 5. 7 : Diagrammes des effets principaux (a) et d'interaction (b) de la DCO (%).

Les modèles réduits représentant la réduction du [BM] et la DCO en termes codés seront écrits alors comme suit :

$$Y_{[BM]} (\%) = 90.04 + 15.90X_1 - 2.02X_4 + 1.61X_1 X_4 \tag{5.5}$$

$$Y_{COD} (\%) = 60.67 + 6.86X_1 - 7.44 X_3 - 5.32 X_1 X_3 + 5.43 X_1 X_4 + 2.80 X_2 X_4 \tag{5.6}$$

Et en termes réelles comme suit :

$$Y_{[BM]}(\%) = -2.6 + 76.6[car] + 165[BM]_0 + 178.9[car][BM]_0 \tag{5.7}$$

$$Y_{COD} (\%) = 28.6 + 104.5[car] - 1.46pH - 2.36[car]pH + 603[car][BM]_0 + 5587[cac][BM]_0 \tag{5.8}$$

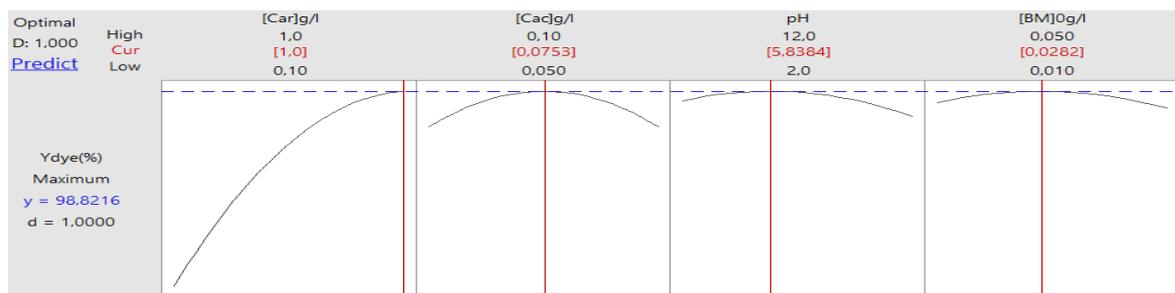
Il est clairement démontré que la dose du biocoagulant (X_1) et le pH (X_3) de la solution sont les variables les plus influentes sur la réduction de la concentration du BM par biocoagulation/ biofloculation. On constate qu'une élimination importante pour la DCO a été obtenue à des valeurs de pH initial de 4.5.

5.3.5 Optimisation du procédé de traitement du BM par la Car et le CP

La réduction de la concentration en BM n'est pas suffisante pour l'affirmation de l'efficacité du traitement, étant donné que les biomatériaux utilisés sont de nature organique, une probable libération est envisageable. Donc il était plus judicieux de prendre en compte aussi la DCO.

Les facteurs élaborés n'ayant pas le même effet sur les réponses considérées, une étude d'optimisation est nécessaire pour déterminer les conditions de fonctionnement optimales pour toute objective fixée.

Parmi les avantages de l'utilisation de MSR est de pouvoir se fixer plusieurs objectifs et de réaliser diverses expériences numériques, en changeant à chaque fois les objectifs à atteindre. Deux buts sont ciblées ; l'élimination maximale du colorant et la réduction maximale de la DCO en même temps. Minitab Optimizer de la conception CCFD considérée a donné les résultats de l'optimisation mono-objective présentée dans la figure (5.8 (a et b)).



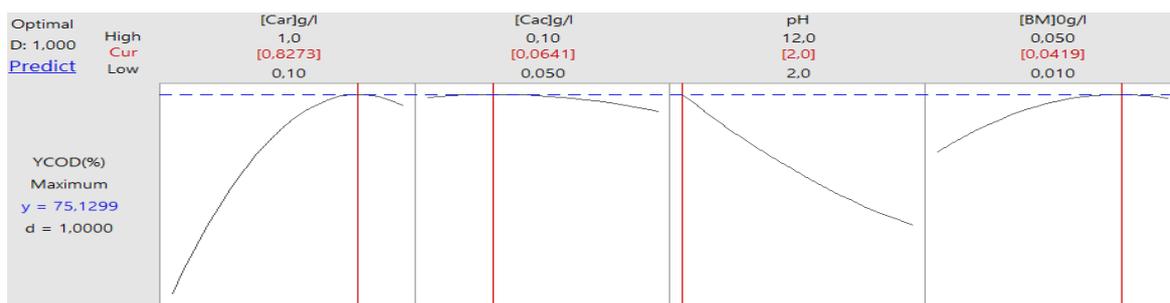


Figure 5. 8 : Optimisation mono-objective du procédé de traitement du BM.

D'après la figure (5.8), bien qu'on a obtenu un traitement de performance mais il est remarquable que les conditions de l'optimisation pour les deux réponses étudiées sont différentes. Les réponses prédites étaient de **99.20 %** et **74.52 %** pour l'efficacité d'élimination du **BM** et de la **DCO**, respectivement avec une désirabilité de 1 ($d = 1$). De ce fait on a recours à une optimisation multi objective ; un maximum des deux réponses étudiées pour les mêmes conditions opératoires. Les résultats de l'optimisation multi objective ont été indiqués dans le tableau (5.5) en valeurs réelles. La dose de la poudre de la caroube était de **0.83 g.L⁻¹**, la dose de la poudre du cactus était de **0.64 g.L⁻¹** et un pH de **2** à une concentration initiale du colorant de **0.04 g.L⁻¹**.

➤ Test de confirmation des conditions optimales du traitement du rejet du BM

Tableau 5. 5 : Test de confirmation du traitement du rejet du BM par la Car et le CP.

	[caroube]	[cactus]	pH	[BM] ₀	Valeurs prédites	Valeurs expérimentales	e
Y _[BM] (%)	830 (mg/L)	64 (mg/L)	2	0.04 (mg/L)	92.93 % De 40 à 2.83 (mg/L)	93.63 % De 40 à 2.55 (mg/L)	0.7
Y _{DCO} (%)					75.13 % De 1150 à 286 (mg/L)(O ₂)	74.12 % De 1150 à 297.6 (mg/L)(O ₂)	1.01

Pour vérifier l'exactitude des modèles de régression obtenus, des expériences de validation ont été effectuées dans les conditions optimales. Les expériences ont été menées en triple et la valeur moyenne a été calculée. La moyenne de trois tests d'efficacité d'élimination du bleu de méthylène est de **93.63 %** tandis que celle de la réduction de la DCO est de **74.12 %**. Par comparaison entre les valeurs réelles et les valeurs prédites représentées dans le tableau (5.8), il est évident que le modèle est valide.

L'efficacité du traitement du rejet synthétique simulé à un rejet réel en utilisant les biomatériaux a été évaluée en comparant sa valeur de DCO obtenue après le traitement

(297 mg/L(O₂)) à celle des normes de qualité en vigueur (300 mg/L(O₂)) (tableau (5.6)). Finalement nous pouvons dire que notre rejet final répond aux normes exigées.

Tableau 5. 6 : Norme Algérienne des rejets industriels (textile et tanneries) [135].

Paramètres	Unités	Valeurs limites	
		Industrie de Textile	Industrie de Tannerie et Mégisserie
T	°C	30	/
pH	/	6.5 - 8.5	/
DBO ₅	mg/L	150-200	350
DCO	mg/L	250-300	850
MES	mg/L	/	400
Chrome total	mg/L	/	3



Figure 5. 9 : Aspect du rejet du BM traité.

5.4 Analyse du procédé et mécanisme de la biocoagulation/ biofloculation du BM

5.4.1 Analyse du procédé

Les deux modèles mathématiques des rendements de l'élimination du bleu de méthylène et la DCO permettent de tracer les surfaces de réponses correspondantes. Les courbes de niveau (contours) et les graphiques 3D sont représentés en fonction de deux variables à la fois, en maintenant toutes les autres variables à des niveaux fixes (au niveau zéro). Les courbes de niveau sont utiles pour une meilleure explication des effets des variables indépendantes et de leurs effets interactifs sur la décoloration de la solution et la réduction de la DCO. Les tracés 3D et leurs contours des rendements d'élimination du bleu de méthylène et de la réduction de la DCO sont présentés dans les figures (5.10) et (5.11), respectivement.

➤ Elimination du colorant

L'obtention de la dose optimale du coagulant est importante afin d'atteindre la meilleure performance du traitement et également d'éviter le surdosage qui a un impacte directe sur le coût et la formation des boues résiduelle indésirables.

La figure (5.10(a) et (b)) montre l'effet de la variation de la dose du biocoagulant et celle du biofloculant sur la décoloration de la solution du BM. L'augmentation de la quantité du biofloculant n'a pas eu d'effet significatif sur l'élimination de la couleur par contre celle de la dose de caroube conduit à une augmentation significative du rendement. Plus de 90 % d'efficacité a été trouvée avec une dose de 0.7 g.L^{-1} de la caroube à pH 7, pour une concentration initiale $[\text{BM}]_0=30 \text{ mg/L}$ et ceci quelque soit la dose du cactus considérée (de 0.05 à 0.1g/L). Ce qui est en accord avec les résultats statistiques obtenues. Pour le rejet du BM, le rôle affecté à la poudre du cactus est la floculation «biofloculant», qui se limite à agrandir, agglomérer et consolider les mini floes déjà formés par la caroube pour qu'ils puissent décantés. Le rendement augmente légèrement suite à l'entraînement créé par le mucilage du cactus.

Donc nous pouvons conclure que la dose de la poudre du cactus comme floculant n'a pas d'effet sur la l'élimination du bleu de méthylène, mais plutôt c'est la dose de la caroube comme coagulant qui contrôle le phénomène et elle est strictement proportionnelle au rendement. Ceci confirme nos résultats expérimentaux pour lesquels la poudre de cactus utilisé comme coagulant avait un rendement ne dépassant pas les 40%. Mais lorsqu'elle a été utilisée comme floculant afin d'éliminer la turbidité libérée par la caroube, elle avait un rendement de 66.67 % pour la turbidité et elle a amélioré le rendement de la réduction de la concentration du BM en solution de 96 soit 100% pour la dose requise.

La figure (5.10(c) et (d)) montre que le rendement dépend de la concentration initiale du $[\text{BM}]_0$ et de la dose de la caroube aux valeurs très basses ($[\text{BM}]_0=0.036$ à 0.05 g/L , et $[\text{car}] \leq 0.1 \text{ g/L}$). Mais au delà d'une dose de $[\text{car}]=0.2 \text{ g/L}$, l'efficacité du traitement ne dépend que de cette dernière. Donc on peut dire que l'interaction $[\text{BM}]_0*[\text{car}]$ a un effet significatif aux valeurs élevées. La dose de biocoagulant a un effet très marqué : le rendement passe de 65 à 95% lorsque la dose varie de 0.1 à 1 g/L. Ceci peut être attribué à la grande disponibilité des sites actifs libres et prêts à neutraliser la charge du BM (B^+) et à se déstabiliser en formant de mini floes.

Les surfaces de réponse présentées dans les figures (5.10 (e et f)) montrent une forme de monticule symétrique avec une réponse maximale se produisant au centre du contour. La caroube a montré de bonnes performances à un pH variant de 3.5 à 8 et une

une concentration initiale $[BM]_0$ variant de 0.01 à 0.03 g/L avec des rendements supérieurs à 90%. A des concentrations initiales du colorant relativement faibles (de 0.01 à 0.03 g/L), et en maintenant la dose de biocoagulant fixe, la même efficacité a été obtenue à la fois dans la plage acide et basique, elle varie de 86 % à plus de 90 % par conséquent le rôle du pH est presque négligeable dans cet intervalle (figure (5.10 (f))).

Généralement le pH affecte la dissolution du soluté et modifie la charge de surface des matériaux. Dans la coagulation conventionnelle avec le Chlorure ferrique le processus est bien maîtrisée du fait de la connaissance du diagramme de répartition des espèces du $FeCl_3$ en fonction du pH, ce qui nous aide dans la pratique à limiter la plage d'étude de pH de 5.5 à 8.5 où le Fer est sous les formes Fe^{3+} (neutralisation, déstabilisation, adsorption et précipitation) et $Fe(OH)^{2+}$ (entraînement), états favorisant l'opération de la coagulation. Mais pour notre matériau la poudre de caroube, il est difficile de se prononcer sur ses différentes formes suivant le pH, cependant le pH_{PZC} est un paramètre alternatif qui nous renseigne sur la charge de sa surface.

D'après nos résultats de la caractérisation, la caroube a un $pH_{PZC} = 4.78$. L'état de la charge de surface de la caroube est fonction de ce pH :

Si: $pH < 4.78 \rightarrow$ la surface est chargée positivement;

Si: $pH = 4.78 \rightarrow$ la surface est neutre;

Si: $pH > 4.78 \rightarrow$ la surface est chargée négativement;

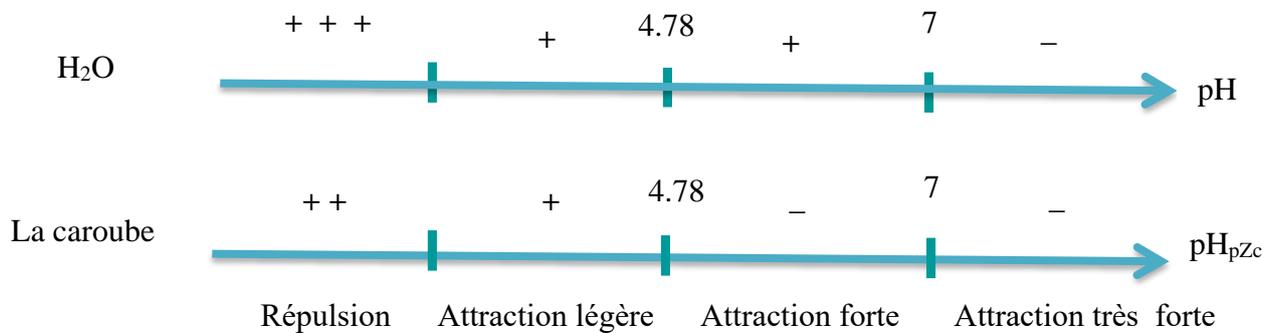
☀ Lorsque le milieu réactionnel est très acide $pH < 4.78$, les sites oxygénés de surface de la caroube sont hydrogénés et portent une charge positive ($S - OH_2^+$). En milieu faiblement acide, il y a dissociation des sites hydrogénés ($S - OH_2^+$) de notre biocoagulant et formation des sites neutres ($S - OH$),

☀ Lorsque le $pH = pH_{PZC} = 4.78$ la surface est neutre,

☀ Lorsque le milieu réactionnel est basique $pH > 4.78$, les fonctions hydroxylées de surface du biocoagulant commencent à se dissocier et des sites de surface chargés négativement apparaissent. La surface de la poudre de caroube devient ainsi négative ($S - O^-$).



Le bleu de méthylène fait partie de la classe des colorants basique (cationique), il se dissocie suivant la réaction :



En milieu fortement acide ($\text{pH} \ll 4.78$) il existe une répulsion entre les sites de la caroube chargés positivement et les cations organique B^+ du bleu de méthylène, aussi une importante compétition entre les cations aromatiques B^+ et les ions H^+ fortement présents en solution a lieu. Ces deux phénomènes sont la cause d'un rendement très faible du traitement.

Au fur et à mesure que le pH augmente, le taux des ions H^+ en solution diminue et celui des cations B^+ demeure constant donc la compétition est atténuée. Aussi les sites hydrogénés ($\text{S} - \text{OH}_2^+$) commencent à se dissocier en faveur de la formation des sites neutres ($\text{S} - \text{OH}$). Ceci engendre une augmentation dans le rendement de la biocoagulation/biofloculation.

Au delà du pH 4.78 et inférieur à 7 ; les ions H^+ sont toujours présents dans le milieu réactionnel mais avec un taux très réduit, par contre celui des ions B^+ reste constant ce qui rend leur compétition faible. Dans cet intervalle de pH la surface de la caroube est chargée négativement donc une attraction électrostatique s'installe entre les cations du BM et les sites de la surface ($\text{S} - \text{O}^-$) augmentant ainsi le rendement de la décoloration par adsorption.

Après le pH 7, toutes les conditions sont favorables pour une forte adsorption par attraction électrostatique (neutralisation de la charge) car il y a absence des ions H^+ (compétition nulle), les cations aromatiques du BM sont présents B^+ et la surface de la poudre de caroube est chargée négativement. Ceci engendre une forte élévation du rendement.

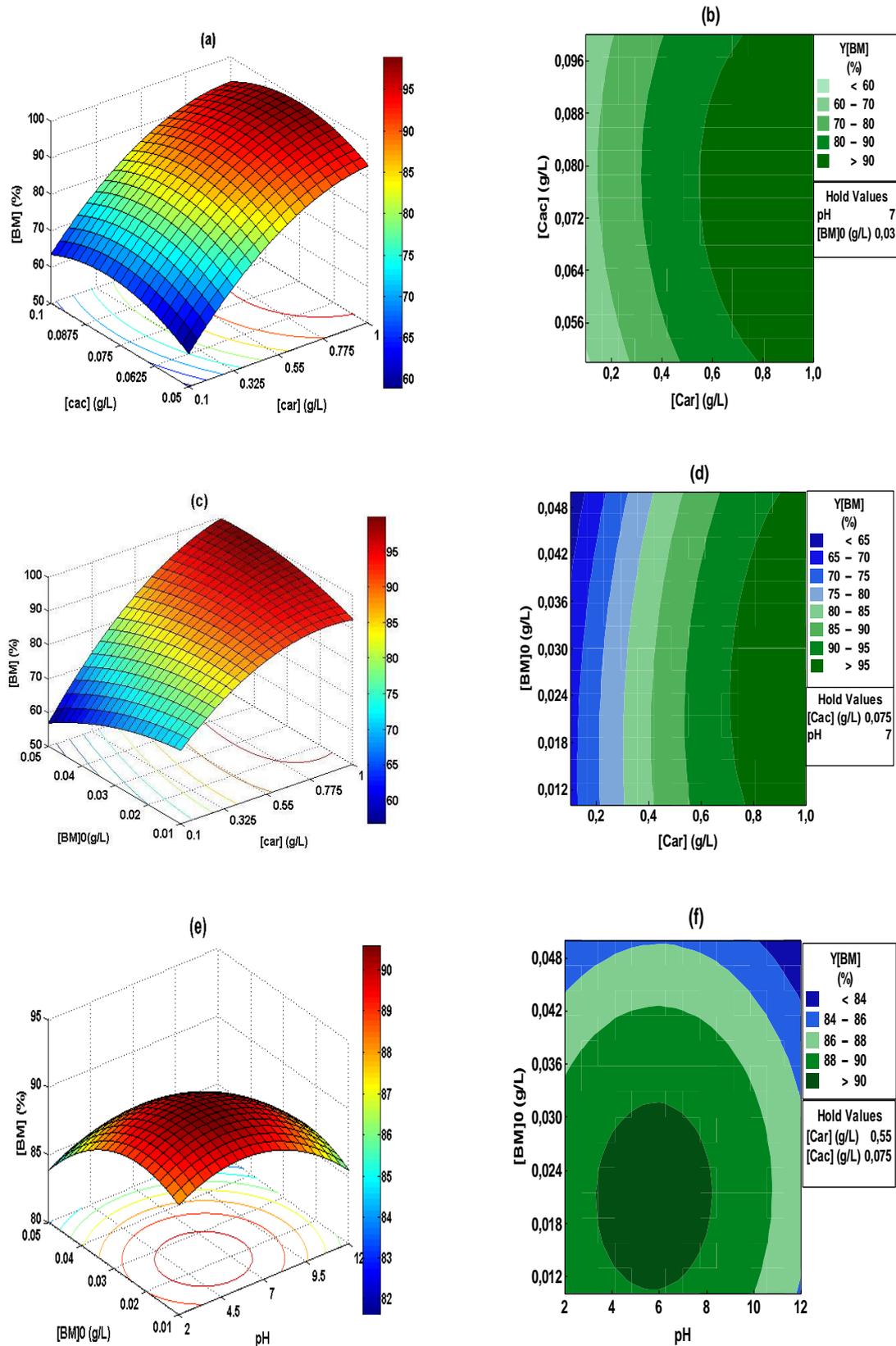


Figure 5. 10 : Graphiques de surface 3D (a, c et e) et courbes de niveau (b, d et f) pour l'efficacité d'élimination de la [BM] par la Car et le CP.

➤ Elimination de la DCO

La représentation géométrique du rendement de la réduction de la DCO en fonction de la dose du biocoagulant et la concentration initiale $[BM]_0$ pour des valeurs constantes de la dose du cactus de 75 mg.L^{-1} et un pH initial de la solution de 7, est indiquée dans la figure (5.11(a) et (b)). Lorsque la dose de la caroube augmente, le rendement de la réduction de la DCO arrive à atteindre les 60 % indépendamment de la variation de la $[BM]_0$ quelle soit faible ou forte, ce qui confirme la non signification de cet effet dans l'intervalle étudié.

Ex:

- ✿ Lorsque : $[car]=0.2 \text{ g/L}$, le rendement est dans la gamme $R= 45-50 \%$ pour des concentrations initiales en BM variantes de 0.01 à 0.38 g/L.

- ✿ Lorsque : $[car]=0.5 \text{ g/L}$, le rendement est dans la gamme $R= 55-60 \%$ pour toutes les concentrations initiales en BM.

La figure montre aussi que l'augmentation de la dose de la caroube et la concentration initiale en BM au même temps, entraîne un rendement élevé ce qui implique la signification de leur interaction X_{14} .

La figure (5.11(c) et (d)) représente l'effet de la variation du pH et de la dose du biocoagulant sur la réduction de la DCO où il existe une forte interaction entre les deux. On peut remarquer clairement que le rendement augmente lorsque le pH diminue.

À pH 2, en augmentant la dose de la poudre de la caroube de 100 à 830 mg.L^{-1} , la réduction de la DCO a augmenté de 40 à 74 %, elle à son maximum ($R>70 \%$) pour une dose allant de 600 à 900 mg.L^{-1} .

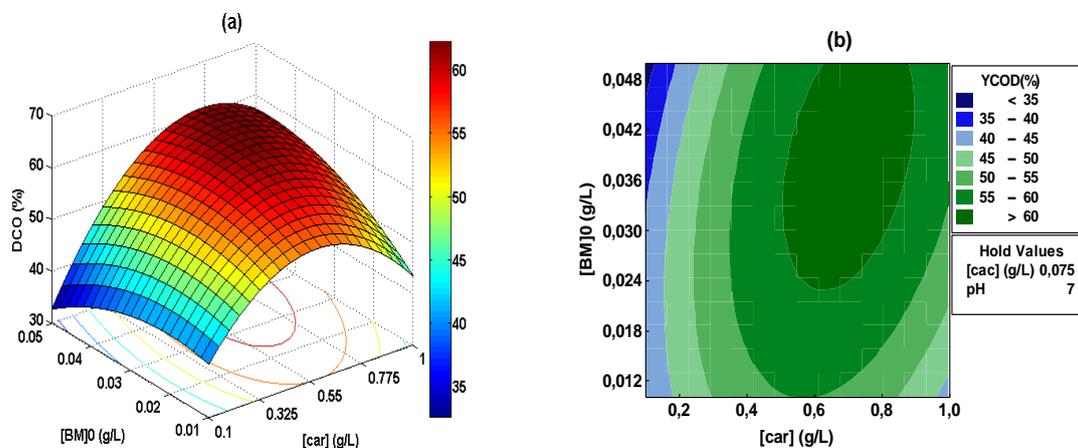
L'augmentation de la dose du biocoagulant agit beaucoup plus sur la réduction du BM en solution que sur la DCO (figures (5.10 a) et (5.11 a)) où le rendement dépasse les 90% pour le BM et les 60% pour la DCO. A la lumière de ces résultats, on peut dire que les mini floes formés suite à la rétention des ions BM chargées positivement sur la poudre de caroube chargée négativement, par adsorption, ont entraîné la charge organique enfilée autour du floc lors de la décantation, réduisant ainsi le rendement global de la DCO. Vu que l'adsorption est le premier processus ayant lieu, il est clair que la réduction du BM conditionne celle de la DCO. A ceci s'ajoute une contribution supplémentaire à la DCO initiale, celle libérée par les biomatériaux utilisés ; Car et Cac, réduisant ainsi le rendement global de l'élimination de la DCO.

La sensibilité au pH est un aspect important dans l'élimination de la DCO, et en particulier dans l'utilisation des coagulants inorganiques. Chaibakhsh et al. ont rapporté que

l'application de *Plantago major* comme biocoagulant a montré plus de 80 % d'élimination de la DCO en utilisant 300 mg.L^{-1} de coagulant à $\text{pH} = 6.5$ [180]. Barbarossa et al ont montré que la *Moringa oleifera* (80 mL.L^{-1}) avait une efficacité d'élimination de 100% pour des faibles concentrations de colorant dans une gamme de pH de 3 à 5 [181]. Selon Chatana et al, avec l'utilisation d'*Acanthocereus* (cactus trianle) à 1.5 g.L^{-1} comme biocoagulant, et avec un pH allant de 3 à 8, on peut éliminer plus de 93 % de la couleur [182]. En résumé les coagulant naturel peuvent être efficace dans le milieu acide et basique tout dépend de la constitution du milieu réactionnel.

Habituellement, les changements du pH n'affectent pas l'efficacité des coagulants naturels [183]. Par conséquent, l'augmentation et la diminution du rendement observée pourrait être dues à la stabilité ou aux changements dans la structure du colorant et la charge des biomatériaux eux mêmes. L'étude du pH peut être utilisée pour développer un mécanisme plausible de biocoagulation/ biofloculation. Des performances coagulantes significatives dans la région acide montrent une implication possible de polymères non ioniques, la participation de quelques groupes ionisés et l'adsorption par liaison H comme mécanisme prédominant qui se trouve souvent dans les extraits coagulants de sources naturelles [184]. Le polymère naturel (cactus) sert de pont et forme des structures en forme de filet pendant les processus de coagulation/floculation [180].

La figure (5.11(e, f)) montre qu'aux faibles concentrations initiales l'augmentation de la dose du cactus n'est pas recommandée car elle fait diminuer le rendement global du traitement. Une quantité exagérée de la poudre du cactus libère de la matière organique rendant le traitement inefficace suite à une DCO supplémentaire importante.



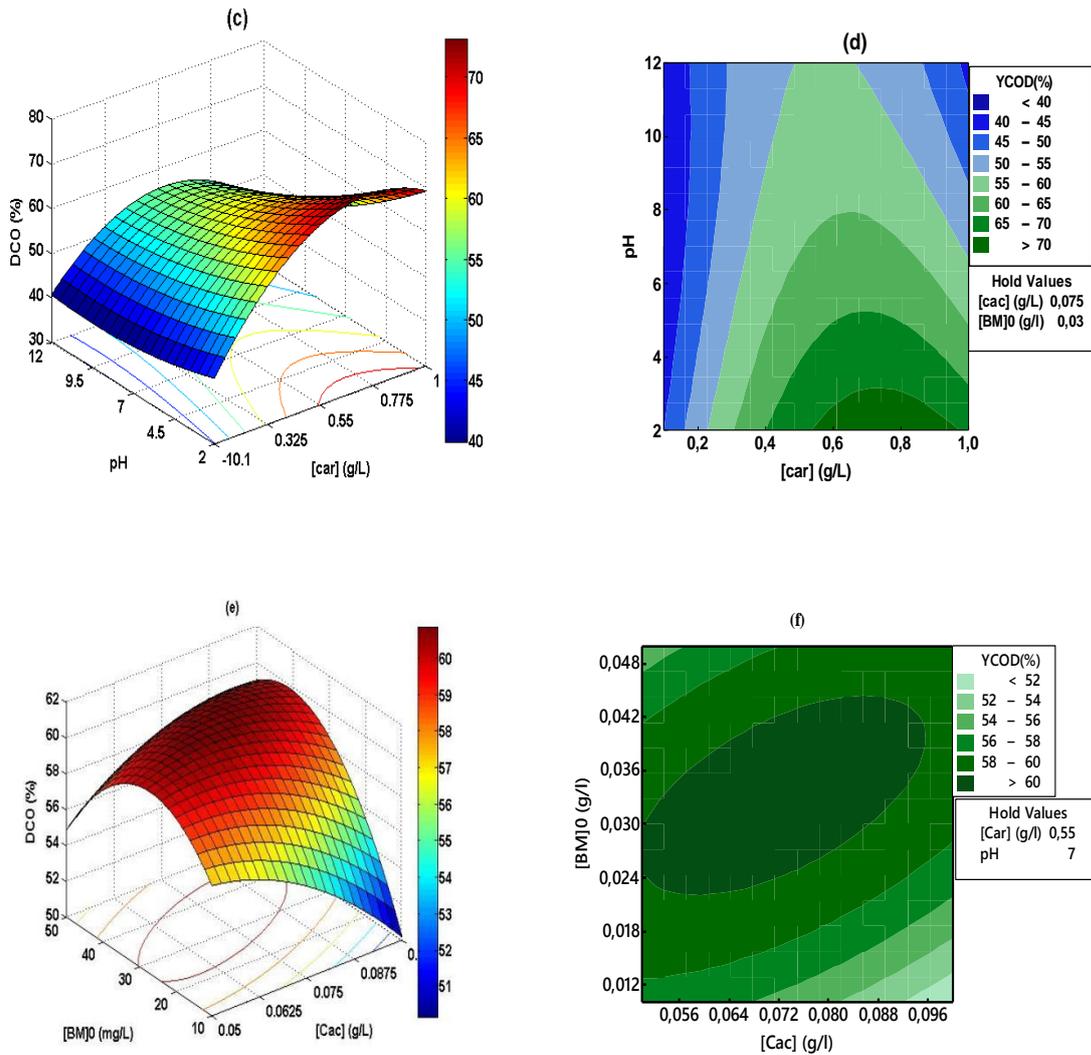


Figure 5.11 : Graphiques de surface 3D (a, c et e) et courbes de niveau (b, d et f) du rendement d'élimination de la DCO.

5.4.2 Mécanisme du procédé

Le mécanisme de coagulation est généralement dû aux phénomènes suivants :

- Compression de la double couche,
- Flocculation par balayage ou enchevêtrement dans le floc colloïdal,
- Adsorption et neutralisation de la charge par des ions de charge opposée,
- Adsorption et pontage inter particulaire dans le cas du coagulant polymère [185].

Selon la littérature, la coagulation-flocculation par des matériaux naturels peut se produire via deux mécanismes : l'adsorption et la neutralisation de charge, ou adsorption et pontage inter particulaire [186].

La déstabilisation des colloïdes peut être régie par des interactions chimiques entre les molécules de coagulant et de colorants. Après la formation des complexes coagulant-

colorant, les floccs commencent à se développer par des mécanismes d'adsorption, qui devraient être l'étape de contrôle [187].

Plusieurs travaux ont également rapporté des protéines comme composants actifs de coagulation dans des extraits de plantes [188,189]. À cet égard, les opinions des chercheurs varient selon lesquelles les protéines, les polysaccharides, les polyélectrolytes organiques, peuvent être signalés comme des agents principaux de coagulants. Il semble qu'il est difficile de désigner une classe particulière de constituants chimiques dans l'extrait végétal pour déterminer l'efficacité de la biocoagulation les polyélectrolytes cationiques des biocoagulants jouent un rôle prédominant dans l'enchevêtrement par un mécanisme de type structure en forme de filet [190].

Une comparaison de l'activité biocoagulante est possible sur la base de sa concentration en protéines. Les protéines ont des groupes chargés, constitués d'acides aminés chargés et de groupes fonctionnels chargés [191] qui ont le potentiel d'interaction électrostatique pour neutraliser les sites de charge sur les fragments colorants pour produire les floccs neutres. Cependant, l'évaluation des teneurs en protéines fournira des informations utiles aux chercheurs pour interpréter et comprendre l'efficacité de la coagulation.

Le tableau (5.7) montre que la concentration de la protéine dans *Cicer Arietinum* était inférieure à celle d'*Acanthocereus tetragonus* et cet effet se traduit par d'énormes différences dans le temps de rétention de 48 h et 20 h requis pour que ces biocoagulants atteignent une efficacité d'élimination maximale. Jerri et al ont évoqué la présence de protéines coagulantes dans les graines de *Moringa oleifera* [192]. Cependant, le rôle des protéines cationiques dans le processus de la biocoagulation ne peut être nié à cause de la nature polymérique de la poudre de la caroube. Généralement le polymère naturel sert de pont et forme des structures en forme de filet pendant les processus de coagulation et de floculation suite à leur contenance en protéine. Le pontage se produit lorsque le flocculant s'étend sur la surface de la particule dans la solution en dépassant la distance sur laquelle agit la répulsion inter particulaire. Dans ce cas, le biopolymère peut s'adsorber sur d'autres particules pour former des floccs [193].

Tableau 5.7 : L'efficacité biocoagulante sur la base de concentration protéique.

Biocoagulant	[protéines] mg/mL	[colorant] ₀ (mg/L)	[dose] (mg/L)	Temps (h)	R (%)	Référence
Cicer Arietinum	2.93	500	800	48	99	[182]
Moringa Oleifera	6.78	50	1560	0.5	99	[14]
Acanthocereus téragonus	7.35	50	1218	20	84	[14]
Acanthocereus téragonus (poudre)	9.29	50	1200	1	28	[14]
Azadirachta indica (graine)	6.96	500	1400	72	58	[14]
Ceratonia siliqua (Caroube)	6.5	50	1000	0.5	96.25	Cette étude + [194]

La compréhension complète des mécanismes impliqués dans l'activité floculante des cladodes du cactus est d'un grand intérêt pour le débat en cours des communautés scientifiques sur les floculants naturels. Comme mentionné précédemment et rapporté ailleurs [47], les glucides (sucres neutres et acides uroniques) sont supposés être les agents floculants actifs dans la poudre du cactus. Parmi la quantité importante d'acides uroniques présents dans sa formulation, l'acide polygalacturonique serait le composé floculant prédominant [108]. Il se compose d'une longue chaîne polymère qui comporte un nombre élevé de groupes fonctionnels, principalement des groupes carboxyle (-COO-/-COOH) et hydroxyle (-OH). Ces groupements fonctionnels fournissent des sites d'adsorption disponibles aux molécules polluantes chargées positivement ainsi qu'aux molécules chargées négativement avec ces dernières préférentiellement au moyen de ponts de cations divalents (Ca^{2+}), conférant aux poudres de cactus un comportement amphotère qui leur permettrait d'éliminer ou de réduire la particule de colorants cationiques et anioniques en même temps. À cet égard, la figure (5.12) dessine un croquis des différentes interactions chimiques présumées entre MB et le principal agent floculant du cactus ; acide

polygalacturonique.

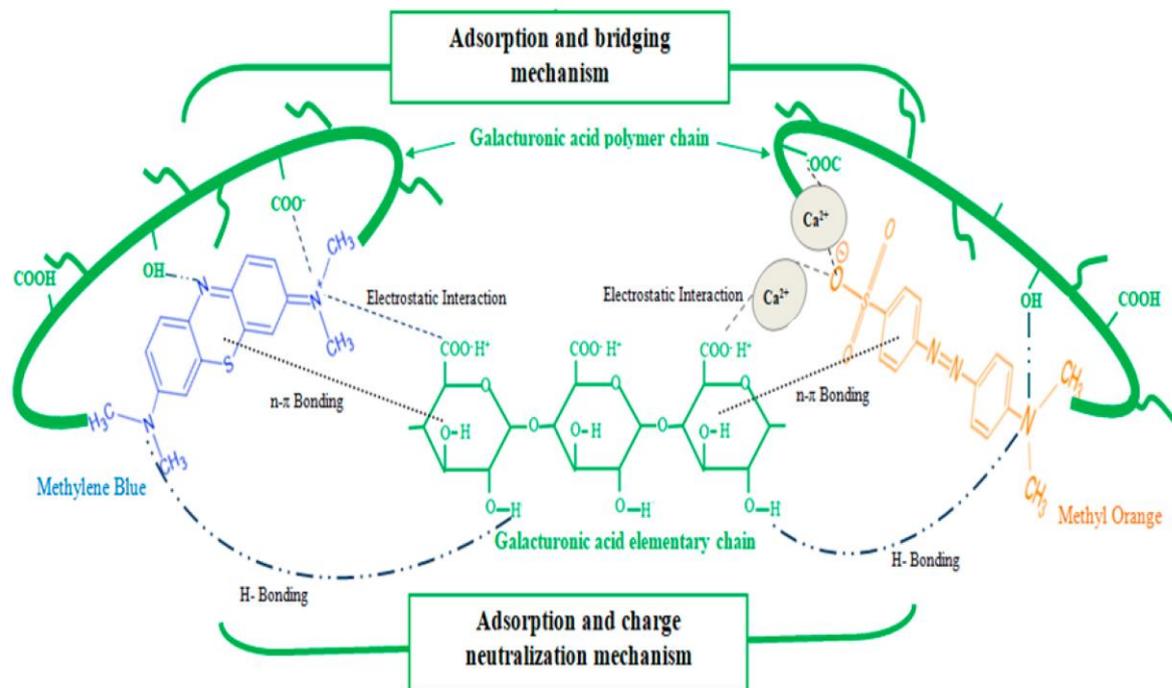


Figure 5. 12 : Illustration du mécanisme de floculation avec l'acide polygalacturonique et ses différentes interactions avec les colorants cationique et anionique [Othmani et al, 2020] [147].

A la lumière des résultats obtenus, la coagulation du BM par la poudre de la caroube suit un mécanisme de neutralisation de charge de surface et adsorption et la floculation avec le cactus est régie par un mécanisme de pontage interparticulaire qui conduit à une formation de gel, et de balayage formant un filet pendant la décantation qui entraîne une moindre quantité de boue. Ce mécanisme est en accord avec les résultats de Vijayaraghavan et al [185].

Les résultats obtenus dans cette étude démontrent que :

- L'élimination du BM et la DCO est directement proportionnelle à la dose du biocoagulant. Sa valeur optimale est de 830 g/L où les rendements ont atteint les valeurs de 94 % et 70 % pour le BM et la DCO respectivement.
- La dose requise du biocoagulant dépend de la concentration initiale de colorant. Une efficacité importante d'une solution concentrée peut être obtenue en augmentant la dose du biocoagulant. Shubo et coll [195] ont également rapporté qu'une décoloration très élevée peut être obtenue en augmentant la quantité du biocoagulant.
- Pour être efficace, une molécule de polymère doit contenir des groupes chimiques qui peuvent interagir avec la particule. Il se forme ainsi un complexe particule-polymère-

particule dans lequel le polymère sert de pont. Si une seconde particule n'est pas disponible à temps, les segments étendus peuvent éventuellement s'adsorber sur d'autres sites sur la particule d'origine (sur lui même), de sorte que le polymère n'est plus capable de servir de pont [196].

- ✿ Une relation stœchiométrique directe existe entre le dosage optimal du polymère et la concentration initiale. Une quantité trop importante de coagulant doit être évitée car elle entraînera la re-dispersion des particules agrégées et perturbera la sédimentation des particules. Ceci a déjà été observée par Mishra et Bajpai [183].

Conclusion

Dans cette partie, un processus de coagulation/floculation a été étudié pour éliminer le colorant du bleu de méthylène et la DCO en utilisant des biomatériaux, avec la caroube comme coagulant et le cactus comme floculant. La méthode d'optimisation statistique ; la méthodologie des surfaces de réponse (MSR) surmonte les limites des méthodes classiques et a été utilisée avec succès pour obtenir les conditions du processus optimales et où les interactions entre les variables du processus ont été démontrées. À partir de l'optimisation multi-objective, l'efficacité maximale d'élimination du colorant en terme de concentration et de DCO était de 93.63 % et 74.12 %, respectivement pour un pH initial de 2, un dosage de caroube de 830 mg.L⁻¹, un dosage de floculant de 64 mg.L⁻¹ et une concentration initiale du BM de 40 mg.L⁻¹. L'ANOVA a montré une valeur R² élevée de l'équation du modèle de régression (R² = 0.978 pour [BM] et R² = 0.917 pour la DCO), assurant ainsi un ajustement satisfaisant des modèles de régression du second ordre avec les données expérimentales. Par conséquent, la MSR s'est avéré être un outil puissant pour optimiser et modéliser le processus de coagulation/floculation. Nous pouvons conclure que la caroube et la poudre des cladodes du figuier de barbarie peuvent être considérées comme des alternatives appropriées aux coagulants et floculants conventionnels onéreux.

PARTIE II : PRETRAITEMENT DES LIXIVIATS DU C.E.T BOUGHARB PAR LE PROCÉDE DE BIOCOAGULATION/BIOFLOCCULATION

Introduction

Le deuxième rejet considéré dans cette étude est les lixiviats du CET Bougharb d'Ibn Badis, qui est un rejet réel modèle d'une pollution très complexe et diversifiée, difficile à identifier sa composition. Les résultats de la caractérisation des lixiviats ont montré une charge de pollution importante, elle a résisté partiellement au lagunage, traitement biologique adopté sur le site. Ce dernier a pu réduire la DCO d'une lagune à une autre : elle était de 6720 mg/L à la première lagune, 4560 mg/L à la deuxième et 3000 mg/L à la troisième. Nous avons aussi enregistré la présence des chlorures (7.35 g/L) et des phénols (5.49 g/L) avec des concentrations remarquables dans les trois lagunes. Mais malheureusement l'effluent final est loin de répondre aux normes des rejets.

Le but de la présente partie d'étude était d'évaluer la faisabilité de réduire la charge polluante des lixiviats stabilisés du centre d'enfouissement technique (CET) Bougharb par un procédé simple peu coûteux à savoir ; la bio coagulation-floculation avec un matériau naturel biodégradable qui est les cladodes du figuier de barbarie sous leur deux formes solide (CP) et liquide (CJ).

Dans le but de répondre aux normes de qualité qui sont de plus en plus strictes pour les rejets directs des lixiviats dans les plans d'eau, et vu que la biocoagulation n'était pas suffisante ; une combinaison de deux procédés physicochimiques innovants a été proposé à travers le couplage de la bio coagulation-floculation avec le cactus comme biocoagulant et la biosorption avec la poudre de la caroube et les noyaux de dattes calcinés comme biosorbant. Ceci afin de protéger le milieu environnant contre tout risque de contamination.

Afin d'apprécier et évaluer l'efficacité de chacun de ces matériaux alternatifs nous les avons comparés avec leurs doyens conventionnels de référence à savoir ; le chlorure ferrique pour la coagulation et le charbon actif pour la sorption

La méthodologie des plans d'expériences du type composite centré à deux variables a été employée pour optimiser le phénomène de la coagulation/floculation et aussi pour trouver des modèles décrivant les variations de la fonction réponse Y relative aux valeurs de k facteurs. Deux variables quantifiables, principales influençant le phénomène de la coagulation/floculation ont été sélectionnées :

- La dose du coagulant,
- Le pH initial du rejet.

Tandis que quatre réponses ont été mises en évidences dans cette partie d'étude vu leurs valeurs initiales importantes (figure (5.13)) notamment :

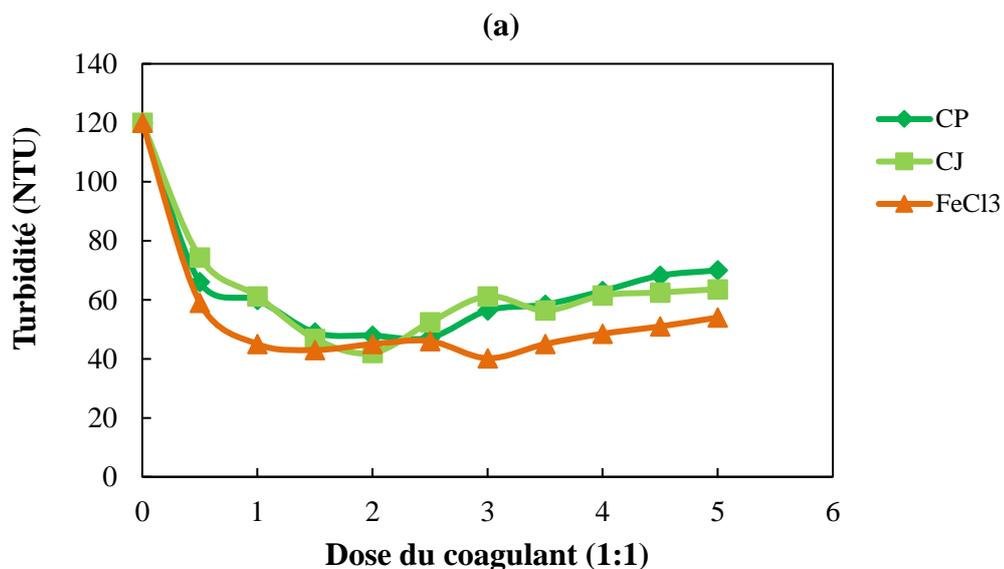
- ✿ Le rendement de l'élimination de la turbidité (TUR (%)),
- ✿ Le rendement de la réduction de la DCO (DCO (%)),
- ✿ Le rendement de la réduction des phénols (phénols (%)),
- ✿ Le volume des boues générées après le prétraitement (Boues (mL)).



Figure 5. 13 : Présentation du système d'étude.

5.5 Potentialité du prétraitement des lixiviats par les biomatériaux

Des tests préliminaires ont été réalisés pour examiner la possibilité de valoriser les cladodes du figuier de barbarie en tant que coagulant/floculant naturel. A cette fin, le cactus poudre et son extrais liquide dilué ont été utilisés avec des doses allant de 0.5 g.L^{-1} à 5 g.L^{-1} pour le CP et de 0.5 mL.L^{-1} à 5 mL.L^{-1} pour le CJ. Une comparaison avec le chlorure ferrique a été établie. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure (5.14).



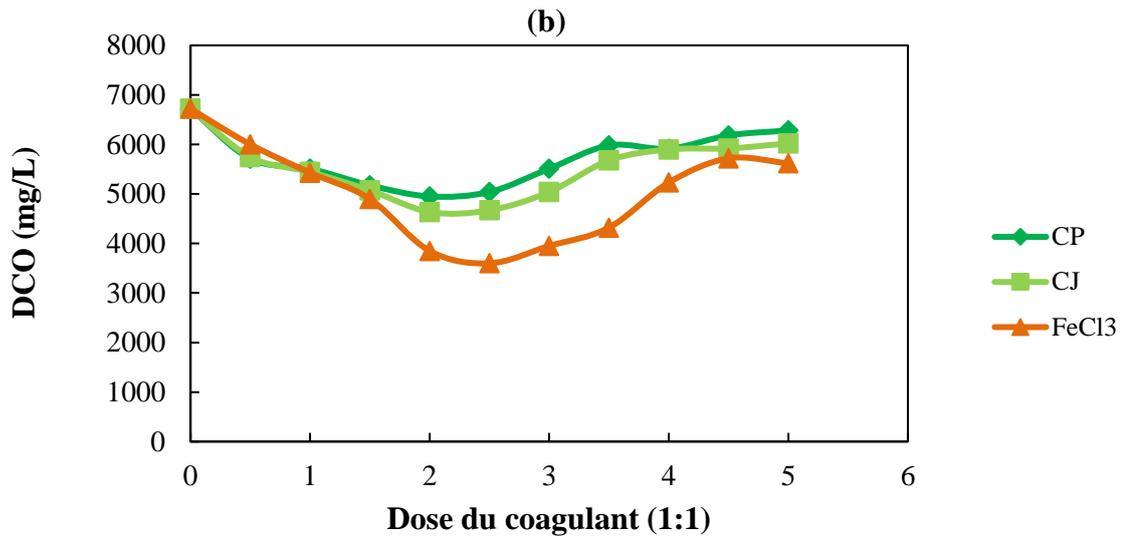


Figure 5. 14 : L'élimination de la turbidité (a) et la DCO (b) en fonction de la dose du coagulant.

Conditions : $T = 22.5^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 8.45$, $\text{DCO}_0 = 6720 \text{ mg/L}(\text{O}_2)$, $\text{Tur}_0 = 120 \text{ NTU}$.

La figure montre que les cladodes du cactus sont efficaces pour réduire la pollution en termes de turbidité et de DCO. Sans la correction du pH, ce biocoagulant/floculant nous a permis de diminuer la turbidité de **120 NTU** à moins de **45 NTU** soit un rendement d'élimination de la turbidité de **62 %** et la DCO de **6720 mg/L (O₂)** à des valeurs au-dessous **4636.8 mg/L (O₂)**, un rendement de réduction de **31 %**. Une comparaison avec un coagulant conventionnel est intéressante pour évaluer le traitement, en effet l'efficacité coagulante du CP ou CJ est comparable à celle de leur doyen le FeCl₃ qui était de **53.57%**.

Ces expériences préliminaires vont servir à déterminer les domaines d'études de l'optimisation par Plan d'Expérience :

- [FeCl₃] : [1 – 4] g.L⁻¹, pH : [5 – 8],
- [CP] : [1 – 3] g.L⁻¹, pH [2 – 12],
- [CJ] : [1 – 5] mL.L⁻¹, pH [2 -12].

NB: L'analyse statistique et du procédé en utilisant le FeCl₃ est en annexe N

5.6 Modélisation du prétraitement des lixiviats par le CP

La modélisation de la biocoagulation en utilisant le cactus poudré (CP), la détermination de sa capacité de réduction de la charge polluante (turbidité, DCO, phénols) et la quantification du volume des boues produites à la fin du prétraitement sont les points focaux de cette partie.

5.6.1 Définition du domaine d'étude du prétraitement des lixiviats par le CP

Chaque variable a trois niveaux -1, 0, +1, comme le montre la figure (5.15),

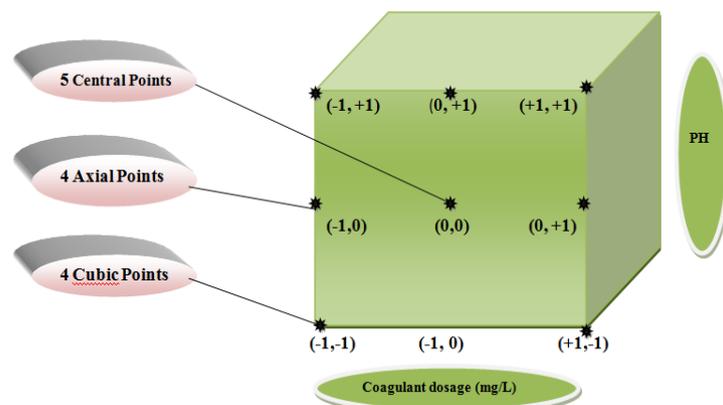


Figure 5. 15 : Domaine d'étude des variables du prétraitement des lixiviats par le CP

Le domaine d'étude pour chaque variable indépendante est basé sur les tests expérimentaux préliminaires (paragraphe 5.5). Le tableau ci-dessous décrit ces derniers où trois niveaux ont été impliqués.

Tableau 5. 8 : Domaine d'étude du prétraitement des lixiviats par le CP.

Variables	Gamme et niveau			Passage de la valeur réelle à la valeur codée
	-1	0	+1	
A : [CP] (g/L)	1	2	3	$A = ([CP] - 2) / 1$
B : pH	2	7	12	$B = (pH - 7) / 5$

5.6.2 Conception du plan et développement des modèles de régression du prétraitement des lixiviats par le CP

La matrice de conception des variables ainsi que le pourcentage de réduction de la turbidité, la DCO, les phénols et le volume des boues produites sont présentés dans le tableau (5.9). Selon la matrice de conception présentée, 13 essais en batch doivent être réalisés.

Comme le montrent le tableau (5.9), dans la plage expérimentale étudiée, les efficacités d'élimination observées varient entre : 45.2 5% et 92.13 % (soit une moyenne de 69.06 %) pour la turbidité, entre 5.46 % et 65.83 % (soit une moyenne de 31.19 %) pour la DCO, entre 2.50 % et de 64.81 % (soit une moyenne de 33.65%) pour les phénols, et entre 84 mL et 180.5 mL (soit une moyenne de 132.5 mL) pour le volume des boues générées.

Tableau 5.9 : Matrice de la conception (CCFC) du prétraitement des lixiviats par le CP

Essais	A	B	TUR (%)		DCO(%)		Phénols (%)		Boues (ml)	
			Exp	Pré	Exp	Pré	Exp	pré	Exp	Pré
1	-1	-1	82.25	79.01	65.45	64.04	64.81	63.96	180.5	180.08
2	+1	-1	74.50	73.77	56.34	55.37	18.62	24.21	155	159.36
3	-1	+1	55.45	52.79	10.50	10.94	4.12	-1.49	120.20	114.66
4	+1	+1	45.25	45.10	05.46	6.34	2.50	3.33	84	83.25
5	-1	0	52.18	58.07	22.50	23.46	12.91	19.36	101	115.94
6	+1	0	50.75	51.61	16.75	16.83	8.33	1.90	93.5	89.88
7	0	-1	92.13	96.09	65.83	68.19	58.45	53.70	201	197.04
8	0	+1	65.85	68.65	18.45	17.12	5.76	10.53	120	126.28
9	0	0	77.55	74.54	28.65	28.63	20.74	20.25	131	130.23
10	0	0	76.25	74.54	28.91	28.63	20.74	20.25	130.25	130.23
11	0	0	75.75	74.54	29.55	28.63	20.28	20.25	130.25	130.23
12	0	0	75.00	74.54	28.46	28.63	19.45	20.25	131	130.23
13	0	0	74.95	74.54	28.64	28.63	20.10	20.25	131	130.23

L'ajustement des données au modèle (3.6) a fourni des équations de réponses sous la forme linéaire, bi factoriel, quadratique et quadratique partiel. Les modèles en termes de facteurs codés sont les suivants :

$$Tur (\%) = 74.55 - 3.23A - 13.74B - 19.7A^2 + 7.82B^2 - 0.61AB \quad (5.9)$$

$$DCO (\%) = 28.63 - 3.31A - 25.53B - 8.48A^2 + 14.02B^2 + 1.01AB \quad (5.10)$$

$$Phénols (\%) = 19.91 - 7.07A - 18.25B - 8.41A^2 + 8.07B^2 + 8.64AB \quad (5.11)$$

$$Boues (ml) = 130.23 - 13.03A - 35.38B - 27.32A^2 + 31.43B^2 - 2.68AB \quad (5.12)$$

Et en termes actuels les modèles s'écrivent alors :

$$Tur (\%) = 35.04 + 76.43[CP] - 6.88pH - 19.7[CP]^2 + 0.31pH^2 - 0.12[CP]pH \quad (5.13)$$

$$DCO(\%) = 67.42 + 29.20[CP] - 13.37pH - 8.48[CP]^2 + 0.56pH^2 + 0.2[CP]pH \quad (5.14)$$

$$Phénols (\%) = 66 + 14.48[CP] - 11.63pH - 8.41[CP]^2 + 0.32pH^2 + 1.72[CP]pH \quad (5.15)$$

$$Boues (ml) = 150.7 + 100[CP] - 23.61pH - 27.32[CP]^2 + 1.25pH^2 - 0.53[CP]pH \quad (5.16)$$

➤ **Diagnostic graphique des valeurs prédites par rapport aux valeurs réelles**

L'application d'un graphique de diagnostic des valeurs prédites par rapport aux valeurs réelles des rendements de la réduction de la turbidité, de la DCO, des phénols et du volume des boues produites, représenté sur la figure (5.16), montre que les points de données sont étroitement répartis autour de la première bissectrice indiquant un bon accord entre les valeurs prédites et les valeurs expérimentales de toutes les réponses étudiées.

Les valeurs du coefficient de détermination R^2 pour les quatre réponses choisies sont $R^2_{Tur} = 96.14 \%$, $R^2_{DCO} = 99.71 \%$, $R^2_{phénols} = 96.54 \%$ et $R^2_{boue} = 98.81 \%$. Donc, nous pouvons conclure que les modèles quadratiques prédits décrivent parfaitement les résultats expérimentaux.

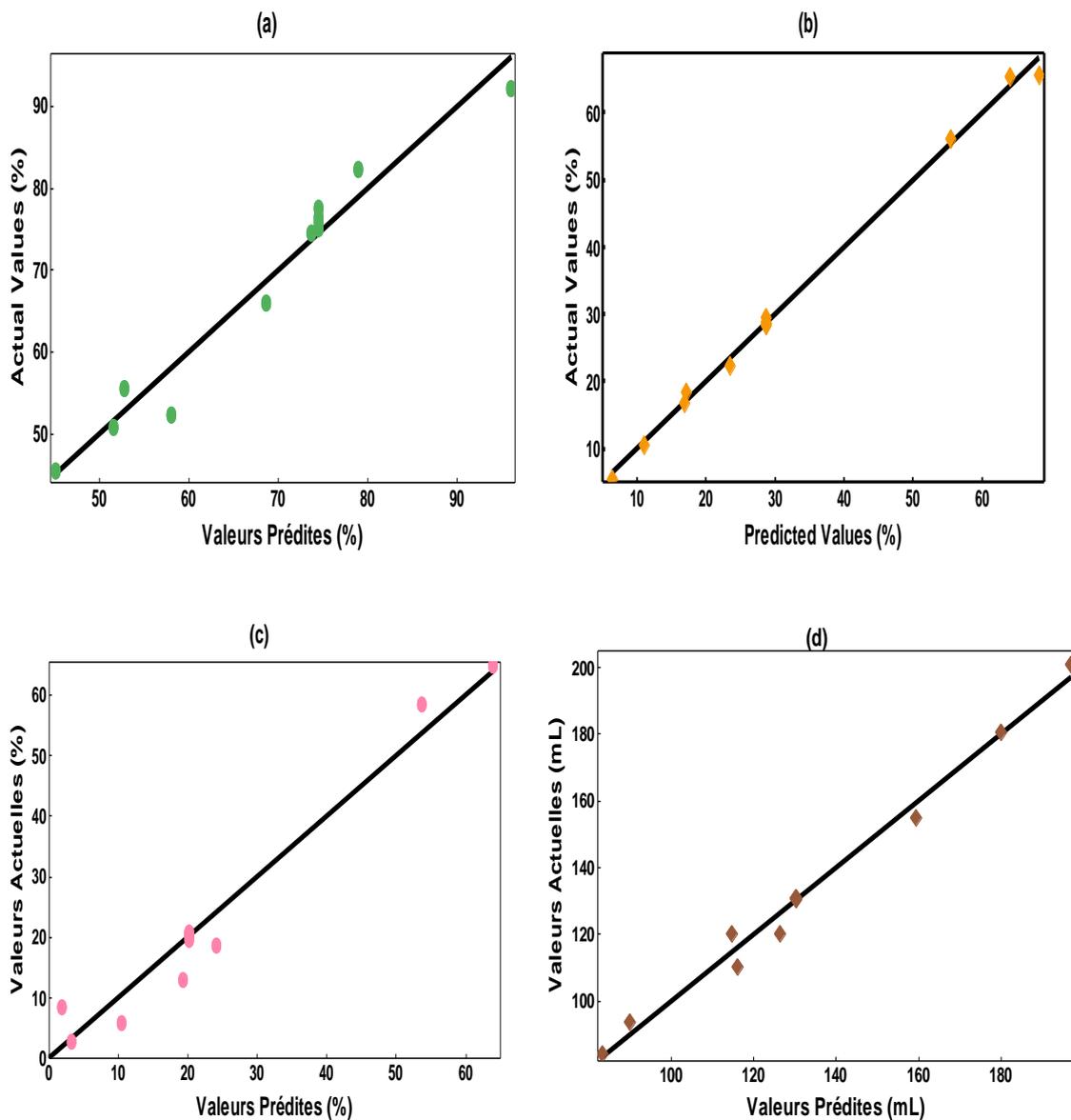


Figure 5. 16 : Valeurs prédites et valeurs réelles des rendements du prétraitement des lixiviats par le CP.

5.6.3 Analyse statistique et validation des modèles du prétraitement des lixiviats par le CP

➤ Analyse de la variance des modèles du prétraitement du lixiviats par le CP

Le tableau (5.10) présente l'analyse de la variance (ANOVA) des variables ajustées aux modèles polynomiaux quadratiques ainsi que les paramètres statistiques de signification (F, p) pour les rendements de la réduction de TUR (%), la DCO (%), et les phénols (%), et le volume de boues générées.

Le modèle ajusté obtenu est un bon prédicateur des résultats expérimentaux lorsque la valeur F est supérieure à la valeur tabulée critique $F_{(5, 7, 0.05)}$ et qui est égale à **3.972**. Les quatre modèles ajustés ont des valeurs de F de :

- $F_{TUR(\%)} = 34.09$, $p = 0.000$,
- $F_{DCO(\%)} = 486.78$, $p = 0.000$,
- $F_{phénols} = 39.08$, $p = 0.000$,
- $F_{Boues} = 108.3$, $p = 0.000$.

La valeur de probabilité est fortement faible ($P < 0.05$) indiquant aussi que les termes sont significatifs dans tous les modèles.

Le coefficient de corrélation doit être au minimum de 0.80 pour un bon ajustement du modèle [197] et lorsqu'il est plus élevé (plus proches de 1), il révèle une très bonne concordance entre les modèles quadratiques et les données expérimentales [198]. Les valeurs du $R^2_{ajusté}$ trouvés dans cette étude sont égales à : **0.9339**, **0.9951**, **0.9407** et **0.9781** pour la TUR (%), la DCO (%), les phénols (%) et le volume des boues produites (mL), respectivement. Par conséquent, les modèles empiriques peuvent être utilisés avec précision pour prédire le pourcentage de variation de ces quatre réponses.

Tableau 5. 10 : ANOVA des modèles quadratiques du le prétraitement des lixiviats par le CP

Source	Somme des carrées	Degré de liberté	Moyenne du carré	F-value	p-value
Rendement de l'élimination de la turbidité (%)			$R^2 = 96.14\%$, $R^2_{adj} = 93.39\%$		
Modèle	2266.04	5	453.21	34.90	0.000
Erreurs résiduelles	90.91	7	12.99		
Total	2356.94	12			
Rendement de la réduction de la DCO (%)			$R^2 = 99.71\%$, $R^2_{adj} = 99.51\%$		
Modèle	4557.83	5	911.57	486.78	0.000
Erreurs résiduelles	13.11	7	1.87		
Total	4570.94	12			
Rendement de la réduction des phénols (%)			$R^2 = 96.54\%$, $R^2_{adj} = 94.07\%$		
Modèle	2868.64	5	573.73	39.08	0.000

Erreur résiduelle	102.76	7	14.68		
Total	2971.41	12			
Volume des boues générées (mL)			R² = 98.72 %, R²_{adj} = 97.81 %		
Modèle	12048.9	5	2409.79	108.33	0.000
Erreurs résiduelles	155.7	7	22.24		
Total	12204.6	12			

➤ **Test de student**

L'analyse de la signification de chaque facteur consiste à exploiter :

- ✿ Le test de Student,
- ✿ Et p value (probabilité p) (significatif si $p < 0.05$)

Les valeurs des coefficients de régression, t-student et de p de toutes les réponses étudiées sont regroupées dans le tableau (5.11).

Tableau 5. 11 : Test de Student des modèles du prétraitement des lixiviats par le CP.

	Y (%)	Constante	A	B	A*A	B*B	A*B
TUR (%)	Coef	74.55	-3.23	-13.72	-19.70	7.85	-0.61
	t-value	79.82	-2.30	-9.33	-9.09	3.61	-0.34
	p-value	0.000^a	0.054^a	0.000^a	0.000^a	0.009^a	0.744 ^b
DCO (%)	Coef	28.63	-3.31	-25.53	-8.48	14.02	1.01
	t-value	50.39	-5.94	-45.71	-10.31	17.04	1.49
	p-value	0.000^a	0.001^a	0.000^a	0.000^a	0.000^a	0.181 ^b
Phénols (%)	Coef	19.91	-7.07	-18.25	-8.41	8.07	8.64
	t-value	12.51	-4.52	-11.67	-3.65	3.50	4.51
	p-value	0.000^a	0.003^a	0.000^a	0.008^a	0.010^a	0.003^a
Boues (ml)	Coef	130.23	-13.03	-35.38	-27.32	31.43	-2.68
	t-value	66.50	-6.77	-18.38	-9.63	11.07	-1.13
	p-value	0.000^a	0.000^a	0.000^a	0.000^a	0.000^a	0.294 ^b

^a signifiant : si $|t_i| > 2.365$, ^b insignifiant : si $|t_i| < 2.365$.

Pour un niveau de risque $\alpha = 5\%$ et un degré de liberté ($\nu = 7$), la valeur de $t_{\text{critique}}(0.05,7) = 2.365$.

En résumé et d'après l'analyse, les paramètres signifiants sont :

- ✿ Pour la TUR (%) : A ([CP]), B (pH), A² ([CP]²) et B²(pH²),
Avec une force d'effet : **pH > [CP]² > pH² > [CP]**.
- ✿ Pour la DCO (%) : A ([CP]), B (pH), A² ([CP]²) et B²(pH²),

Avec une force d'effet : $\text{pH} > \text{pH}^2 > [\text{CP}]^2 > [\text{CP}]$.

- ✿ Pour l'aromaticité (%) : A ([CP]), B (pH), A^2 ($[\text{CP}]^2$), B^2 (pH^2) et A*B ($[\text{CP}]*\text{pH}$),
Avec une force d'effet : $\text{pH} > [\text{CP}] > [\text{CP}]*\text{pH} > [\text{CP}]^2 > \text{pH}^2$.

- ✿ Pour le volume des boues obtenues (ml) : A ([CP]), B (pH), A^2 ($[\text{CP}]^2$) et B^2 (pH^2),
Avec une force d'effet : $\text{pH} > \text{pH}^2 > [\text{CP}]^2 > [\text{CP}]$.

Il est important de noter que le terme du pH est la composante la plus importante et la plus signifiante dans tous les modèles de régression de la présente étude.

Le diagnostique graphique des modèles empiriques à divers termes (tels que linéaire, deux factoriel, quadratique, quadratique partiel) et leur ANOVA ultérieure ont montré que tous les modèles réduits contiennent des termes linéaires et des termes quadratiques purs, mais ne contiennent pas des termes d'interaction sauf pour les phénols.

Les modèles quadratiques réduits en termes réels deviennent alors :

$$\text{TUR} (\%) = 74.55 - 3.23A - 13.74B - 19.7A^2 + 15.65B^2 ; \quad (5.17)$$

$$R^2 = 96.08 \%, R^2_{\text{adj}} = 94.12 \%$$

$$\text{DCO} (\%) = 28.63 - 3.31A - 25.53B - 8.48A^2 + 14.02B^2 ; \quad (5.18)$$

$$R^2 = 99.62 \%, R^2_{\text{adj}} = 99.43 \%$$

$$\text{phénols} (\%) = 19.91 - 7.07A - 18.25B - 8.41A^2 + 8.07B^2 + 8.64AB ; \quad (5.19)$$

$$R^2 = 96.54 \%, R^2_{\text{adj}} = 94.07\%$$

$$\text{Boues} (ml) = 130.23 - 13.03A - 35.38B - 27.32A^2 + 31.43B^2 ; \quad (5.20)$$

$$R^2 = 98.49 \%, R^2_{\text{adj}} = 97.73\%$$

Et en termes réelles, ils s'établissent comme suit :

$$\text{TUR} (\%) = 36.75 + 75.57[\text{CP}] - 7.13\text{pH} - 19.7[\text{CP}]^2 + 0.31\text{pH}^2 \quad (5.21)$$

$$\text{COD} (\%) = 64.57 + 30.63[\text{CP}] - 12.96\text{pH} - 8.48[\text{CP}]^2 + 0.56\text{pH}^2 \quad (5.22)$$

$$\text{phénols} (\%) = 66 + 14.48[\text{CP}] - 11.63\text{pH} - 8.41\text{CP}^2 + 0.32\text{pH}^2 + 1.72[\text{CP}]\text{pH} \quad (5.23)$$

$$\text{Boues} (ml) = 158.2 + 96.2[\text{CP}] - 24.68\text{pH} - 27.32[\text{CP}]^2 + 1.25\text{pH}^2 \quad (5.24)$$

Il a été observé de petits changements dans les valeurs des termes des modèles réduits. En effet, lorsqu'une variable de régression est supprimée d'un modèle de régression d'origine, le R^2 diminue toujours.

5.6.4 Optimisation multi-objective du prétraitement des lixiviats par le CP

A l'aide de la fonction « Response Optimizer » du Logiciel Minitab 17, et pour des objectifs combinés en une fonction de désirabilité globale; une maximisation de la TUR

(%), de la DCO (%) et des phénols (%), et une minimisation de la réponse volume des boues produites (mL), les niveaux des facteurs optimaux ainsi que les réponses optimales ont été déterminés et présentés dans la figure (5.17).

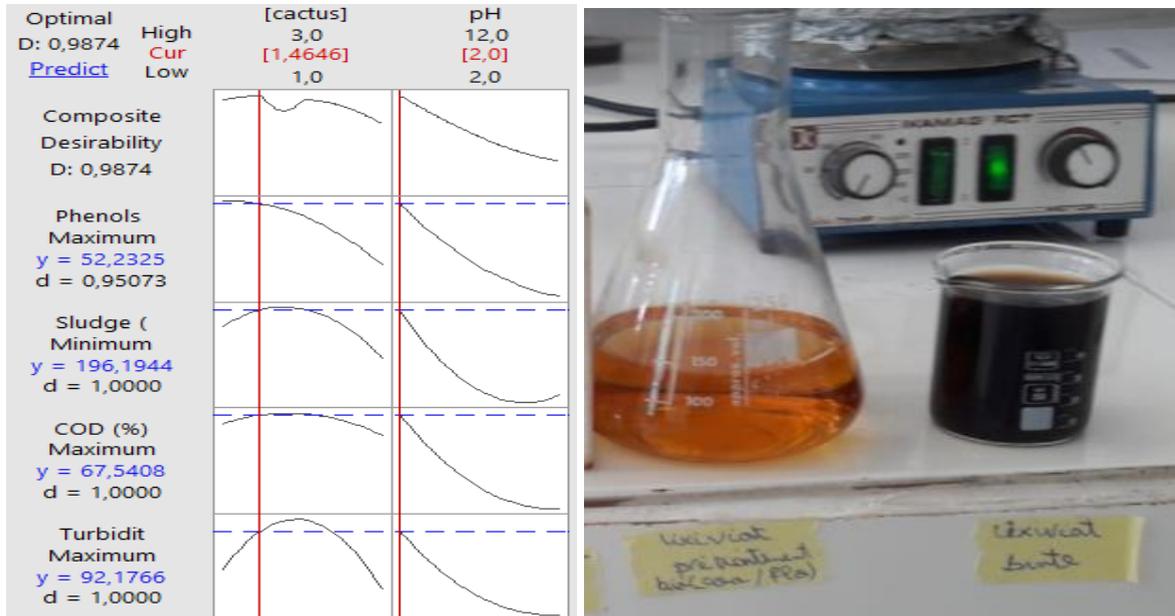


Figure 5. 17 : Optimisation numérique du prétraitement du lixiviat par le CP

En superposant graphiquement les contours des quatre réponses (TUR (%), DCO (%), phénols (%) et Boues (ml)), les conditions optimales peuvent être visualisées par la surface commune (figure (5.18)). En se basant sur l'optimisation numérique précédente, une limite de 80 % à 95 % pour la TUR (%), de 60 % à 75 % pour la DCO (%) et de 40 % à 55 % pour les phénols, et un volume de 150 ml à 205 mL de boues générées sont choisis pour l'optimisation multi-objective. Les facteurs optimaux obtenus se situent dans la zone blanche qui apparaît sur la figure (5.18) en blanc.

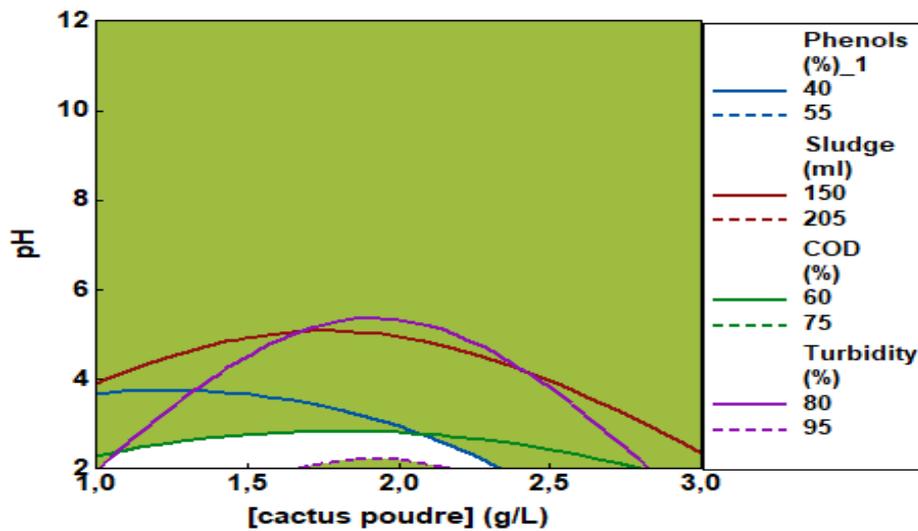


Figure 5. 18 : Superposition graphique du prétraitement des lixiviats par le CP.

➤ Test de confirmation des conditions optimales du prétraitement des lixiviats par le CP

Trois essais supplémentaires ont été effectués en appliquant les conditions optimales pour confirmer la validité des résultats obtenus à partir des modèles. Comme le montre le tableau (5.12), les rendements des quatre réponses obtenues à partir des expériences, et estimés par les modèles sont en étroite concordance. Les erreurs calculées sont acceptables ($e < 2\%$).

Tableau 5. 12 : Test de validation du prétraitement des lixiviats par le CP.

Réponses	pH	[CP] (g/L)	Valeurs prédites	Valeurs Expérimentales	e
TUR (%)	2	1.46	92.17	93.25 (120 → 8.1 NTU)	1.08
DCO (%)			67.54	66.50 (6720 → 2251.2 mg/L(O₂))	1.04
Phénols (%)			52.23	52.95 (5.49 → 2.58 mg/L)	0.72
Boue (mL)			196.19	197 mL	0.81

5.7 Modélisation du prétraitement des lixiviats par le CJ

Comme nous l'avons déjà confirmé dans le paragraphe (5.6), le cactus jus dilué à 10% est efficace comme biocoagulant pour le prétraitement des lixiviats stabilisés. Des études approfondies afin d'optimiser le procédé ont été faites en passant par les mêmes procédés de modélisation décrits précédemment.

5.7.1 Définition du domaine d'étude du prétraitement des lixiviats par le CJ

Le domaine expérimental de l'étude du prétraitement des lixiviats par le jus des cladodes du cactus (CJ) dilué à 10 % est présenté dans le tableau (5.13).

Tableau 5. 13 : Domaine expérimental du prétraitement des lixiviats par le CJ

Variables	Gamme et niveau			Passage de la valeur réelle à la valeur codée
	-1	0	+1	
A : [CJ] (g/L)	1	3	5	$A = ([CJ] - 3) / 2$
B : pH	2	7	12	$B = (pH - 7) / 5$

5.7.2 Conception du plan CCFC et développement des modèles de régression du prétraitement des lixiviats par le CJ

La matrice de conception du prétraitement des lixiviats par le CJ est présentée dans le tableau (5.14).

Tableau 5. 14 : Matrice de la conception expérimentale du prétraitement des lixiviats par le CJ

Essais	A	B	Tur (%)		DCO(%)		Phénols (%)		Boues (ml)	
			Exp	Pré	Exp	Pré	Exp	pré	Exp	Pré
1	-1	-1	73.30	68.01	70.50	67.78	72.15	73.43	120	117.08
2	+1	-1	58.71	57.76	64.43	64.16	11.64	20.05	102	110.92
3	-1	+1	66.21	62.06	13.25	9.12	4.97	-2.36	110	98.92
4	+1	+1	39.18	41.37	5.68	2.00	3.27	3.05	45	45.75
5	-1	0	48.56	59.98	23.93	28.76	14.75	20.79	70	83.98
6	+1	0	45.77	44.51	18.46	22.39	5.02	-3.18	64	54.32
7	0	-1	90.04	98.26	72.18	73.16	66.50	56.79	200	193.98
8	0	+1	85.16	87.10	3.97	11.76	2.85	10.39	142	152.32
9	0	0	89.79	87.62	33.68	31.77	18.5	18.85	150	149.13
10	0	0	88.99	87.62	32.95	31.77	17.98	18.85	149	149.13
11	0	0	89.16	87.62	33.49	31.77	18.65	18.85	150	149.13
12	0	0	90.08	87.62	33.88	31.77	18.65	18.85	151	149.13
13	0	0	89.27	87.62	33.65	31.77	18.34	18.85	150	149.13

L'analyse des données montre qu'avec une dose de 131.43 mL/L, les efficacités d'élimination varient de 39.18 % à 90.08 % (soit une moyenne de 73.40 %) pour la turbidité, de 2 mg/L à 73.13 mg/L (soit une moyenne de 33.85 %) pour la DCO, et de 23.27 % à 72.15 % (soit une moyenne de 21.02 %) pour les phénols. Le volume des boues générées se situe entre 45 mL et 200 mL. Ces valeurs nous confirment que les effets des facteurs sont supérieurs à l'erreur expérimentale, cette condition est primordiale pour aboutir à une analyse statistique correcte.

Les équations en termes codés fournis par le logiciel Minitab 17 sont :

$$TUR (\%) = 87.62 - 7.73A - 5.58B - 35.38A^2 + 5.06B^2 - 2.61AB \quad (5. 25)$$

$$DCO (\%) = 31.77 - 3.18A - 30.7B - 6.19A^2 + 10.69B^2 - 0.38AB \quad (5. 26)$$

$$Phénols (\%) = 18.86 - 11.99A - 23.20B - 10.05A^2 + 14.74B^2 + 14.70AB \quad (5. 27)$$

$$Boues (ml) = 149.14 - 14.83A - 20.83B - 79.98A^2 + 24.02B^2 - 11.75AB \quad (5. 28)$$

Alors qu'on termes actuels :

$$TUR (\%) = 31.9 + 51.02[CJ] - 3.17pH - 8.84[CJ]^2 + 0.2pH^2 - 0.26[CJ]pH \quad (5. 29)$$

$$DCO (\%) = 85.76 + 7.96[CJ] - 12.01pH - 1.54[CJ]^2 + 0.42pH^2 - 0.03[CJ]pH \quad (5. 30)$$

$$Phénols(\%) = 106.5 - 1.21[CJ] - 17.31pH - 2.51[CJ]^2 + 0.59pH^2 + 1.47[CJ]pH \quad (5. 31)$$

$$Boues (ml) = 43 + 120.78[CJ] - 14.09pH - 20[CJ]^2 + 0.96pH^2 - 1.17[CJ]pH \quad (5. 32)$$

➤ **Diagnostic graphique des valeurs expérimentales et valeurs prédites**

Les graphiques de diagnostic des valeurs prévues par rapport aux valeurs réelles de la TUR (%), la DCO (%), des phénols (%) ainsi que le volume des boues générées (mL) à la fin du procédé sont présentés dans la figure (5.19). Ces graphiques indiquent un accord adéquat entre les données réelles et celles obtenues à partir des modèles pour les quatre réponses étudiées. Les valeurs du coefficient de détermination R^2 pour les réponses étudiées sont : $R^2_{TUR} = 93.40 \%$ et $R^2_{DCO} = 97.62 \%$. $R^2_{phénols} = 93.63 \%$, $R^2_{boue} = 98.72 \%$. Donc, nous pouvons conclure que les modèles mathématiques prédits décrivent excellentement les résultats expérimentaux.

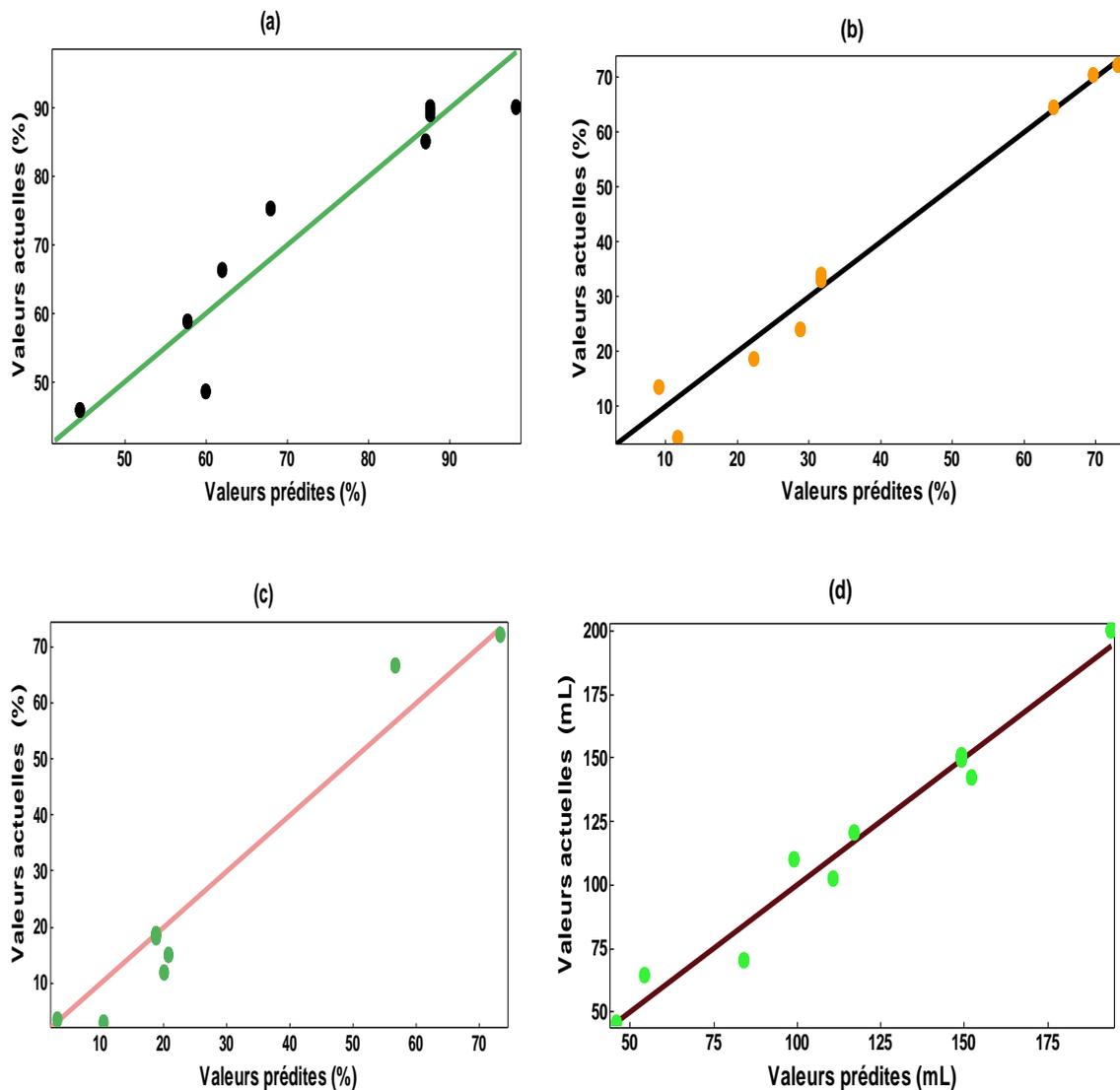


Figure 5. 19 : Valeurs prédites et valeurs réelles des rendements de l'élimination de la turbidité (a), de la DCO (b), et des phénols (c) et le volume de boue produite (d).

5.7.3 Analyse statistique et validation des modèles du prétraitement des lixiviats par le CJ

➤ Analyse de la variance des modèles du prétraitement des lixiviats par le CJ

Le tableau (5.15) présente l'analyse de la variance (ANOVA) des variables ajustées aux modèles polynomiaux quadratiques ainsi que le test de Fisher pour les rendements de la réduction de la turbidité, la DCO et les phénols, et des volumes de boues générées. Afin d'évaluer la qualité de l'ajustement et d'examiner l'efficacité et la signification statistique des modèles de régression polynomiale, des tests statistiques ont été considérés : test de Fisher et p value. Les valeurs de F ($F_{\text{critique}} > 3.97$), indiquent que les variables des réponses peuvent être validées par le modèle de régression, et une valeur de probabilité (valeurs p) inférieure à 0.05 est considérée statistiquement significative.

- $F_{\text{TUR}} (\%) = 19.83, p = 0.001,$
- $F_{\text{DCO}} (\%) = 57.39, p = 0.000,$
- $F_{\text{phénols}} = 20.57, p = 0.000,$
- $F_{\text{Boues}} = 48.05, p = 0.000.$

Les résultats de l'ANOVA indiquent que l'équation polynomiale du second ordre représente correctement la relation réelle entre les fonctions de réponses (TUR (%), DCO (%), phénols (%) et Boues (mL)) et les variables indépendantes ([JC] et le pH) avec un niveau de confiance de 95 %.

Tableau 5. 15 : ANOVA des modèles quadratiques du prétraitement des lixiviats par le CJ.

Source	Somme des carrées	Degré de liberté	Moyenne du carré	F-value	p-value
Rendement de l'élimination de la turbidité (%)			$R^2 = 93.40 \%$, $R^2_{\text{adj}} = 88.69 \%$		
Modèle	4258.52	5	851.70	19.82	0.001
Erreurs résiduelles	300.83	7	42.98		
Total	4559.36	12			
Rendement de la réduction de la DCO (%)			$R^2 = 97.62 \%$, $R^2_{\text{adj}} = 95.92 \%$		
Modèle	6047.01	5	1209.40	57.39	0.000
Erreurs résiduelles	147.53	7	21.00		
Total	6194.54	12			
Rendement de la réduction des phénols (%)			$R^2 = 93.63 \%$, $R^2_{\text{adj}} = 89.08 \%$		
Modèle	5620.30	5	1124.06	20.57	0.000
Erreur résiduelle	382.53	7	54.65		
Total	6002.83	12			
Volume des boues générées (mL)			$R^2 = 98.72 \%$, $R^2_{\text{adj}} = 97.81 \%$		
Modèle	22279.7	5	4455.9	48.05	0.000
Erreurs résiduelles	649.1	7	92.7		
Total	22928.8	12			

La qualité de l'ajustement des modèles de régression a été évaluée par les coefficients R^2 et $R^2_{\text{ajusté}}$:

- La statistique $R^2 = 93.40 \%$, 97.62% , 93.63% et 98.72% des quatre réponses choisis dans cette partie d'étude, indique que seulement 6.6% , 2.38% , 6.37% et 1.28% des variations totales ne sont pas expliquées par leurs modèles correspondants.
- Les valeurs des coefficients de détermination ajustés $R^2_{\text{ajusté}}$: 88.69% , 95.92% , 89.92% , et 97.81% sont également élevées pour prôner une signification élevée des modèles [199].
- **Test de student**

La signification de chaque coefficient a été déterminée par le test de Student et les valeurs de p, qui sont énumérées dans le tableau (5.16).

Tableau 5. 16 : Test de student pour le prétraitement des lixiviats avec le CJ

Y (%)		Constante	A	B	A*A	B*B	A*B
TUR (%)	Coefficient	87.62	-7.73	-5.58	-35.38	5.06	-2.01
	t-value	32.19	-2.89	-2.09	-8.97	1.28	-0.80
	p-value	0.000^a	0.023^a	0.075 ^b	0.000^a	0.240 ^b	0.452 ^b
DCO (%)	Coefficient	31.77	-3.18	-30.70	-6.19	10.69	-0.38
	t-value	16.67	-1.70	-16.38	-2.24	3.87	-0.16
	p-value	0.000^a	0.133 ^b	0.000^a	0.060 ^b	0.006^a	0.875 ^b
Phénols (%)	Coefficient	18.86	-11.99	-23.20	-10.05	14.74	14.7
	t-value	6.14	-3.97	-7.69	-2.26	3.31	3.98
	p-value	0.000^a	0.005^a	0.000^a	0.058^b	0.013^a	0.005^a
Boues (ml)	Coefficient	149.14	-14.83	-20.83	-79.98	24.02	-11.75
	t-value	37.30	-3.77	-5.30	-13.80	4.14	-2.44
	p-value	0.000^a	0.007^a	0.001^a	0.000^a	0.004^a	0.045^a

^a signifiant : si $|t_i| > 2.365$, ^b insignifiant : si $|t_i| < 2.365$.

D'après l'analyse, On peut classer la force de significativité des quatre réponses :

- ✿ Pour la TUR (%) : A ([CJ]) et A^2 ([CJ]²)
Avec une force d'effet : $[CJ]^2 > [CJ]$.
- ✿ Pour la DCO (%) : B (pH) et B^2 (pH²),
Avec une force d'effet : $pH > pH^2$.
- ✿ Pour l'aromaticité (%) : A ([CJ]), B (pH), B^2 (pH²) et $A*B$ ([CJ]*pH),
Avec une force d'effet : $pH > [CJ]*pH > [CJ] > pH^2$.
- ✿ Pour Boues (ml) : A ([CJ]), B (pH), A^2 ([CJ]²), B^2 (pH²) et $A*B$ ([CJ]*pH),

Avec une force d'effet : $[CJ]^2 > pH > pH^2 > [CJ] > [CJ]*pH$.

D'après l'analyse statistique, le type du biocoagulant, le dosage et le pH de la solution ont un impact certain sur le procédé de coagulation/floculation. L'élimination de la turbidité a une relation directe avec la dose du biocoagulant,

Les équations de la première analyse ANOVA ont été modifiées en éliminant les termes statistiquement non significatifs.

Les modèles quadratiques réduits en termes de facteurs codés et réels deviennent également comme suit :

$$TUR (\%) = 89.07 - 7.73 A - 33.45 A^2 ; \quad (5.33)$$

$$R^2 = 87.15 \%, R^2_{adj} = 84.58 \%$$

$$DCO (\%) = 30.01 - 30.7 B - 8.33 B^2 ; \quad (5.34)$$

$$R^2 = 94.92 \%, R^2_{adj} = 93.9 \%$$

$$Phénols (\%) = 15.98 - 11.99 A - 23.20 B + 1.91 B^2 + 14.7 A * B ; \quad (5.35)$$

$$R^2 = 88.98 \%, R^2_{adj} = 83.47 \%$$

$$Boues(ml) = 149.14 - 14.83 A - 20.83 B - 79.98 A^2 + 24.02 B^2 - 11.75 A * B \quad (5.36)$$

$$R^2 = 97.17\%, R^2_{adj} = 95.15\%$$

$$TUR (\%) = 25.41 + 64.30 [CJ] - 8.36 [CJ]^2 \quad (5.37)$$

$$DCO (\%) = 89.31 - 10.80 pH + 0.33 pH^2 \quad (5.38)$$

$$Phénols (\%) = 118.7 - 16.29 [CJ] - 15.16 pH + 0.43 pH^2 + 1.47 [CJ] * pH \quad (5.40)$$

$$Boues (ml) = 43 + 120.78 [CJ] - 14.09 pH - 20 [CJ]^2 + 0.96 pH^2 - 1.17 [CJ] * pH \quad (5.41)$$

5.7.4 Optimisation multi-objective du procédé de prétraitement des lixiviats par le CJ

Par le concevoir du logiciel Minitab 17 et après avoir défini les limites souhaitées pour chaque réponse, l'optimisation numérique des modèles a révélé que la réduction maximale de 92.72 %, 73.10 % et 62.76 % pour la turbidité, la DCO et les phénols, respectivement peut être obtenue à un dosage optimal $[CJ] = 2$ mL/L et à un $pH = 2$ (Figure (5.20)). A ces conditions, le volume des boues générées à la fin du prétraitement est minimisé à 177.4 mL.

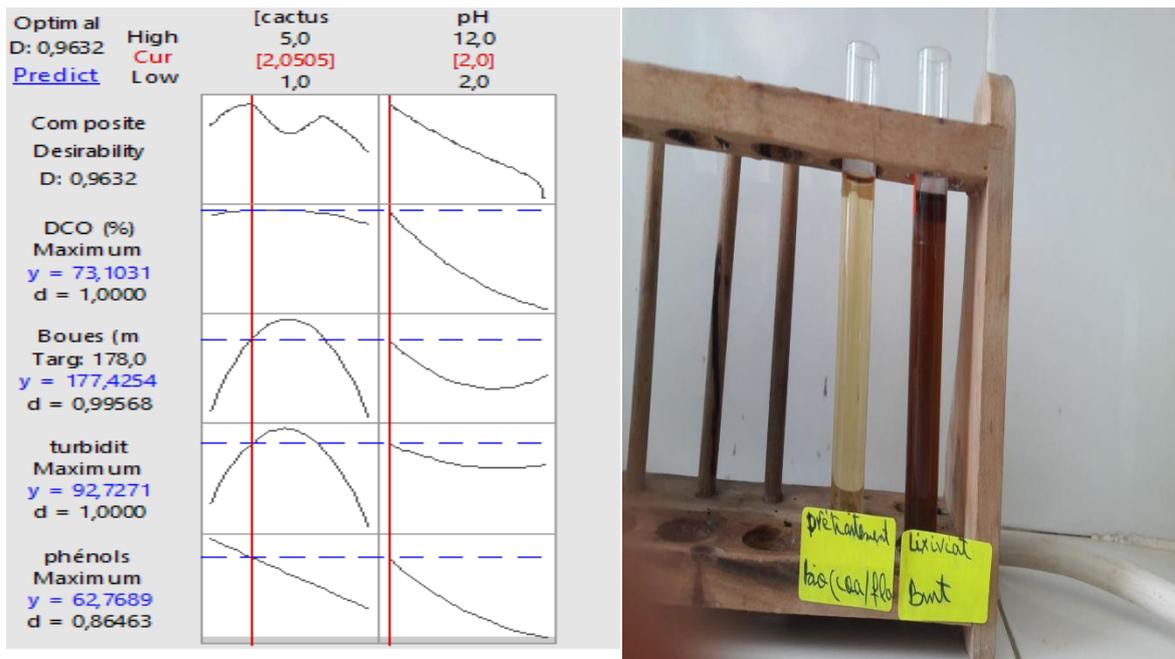


Figure 5. 20 : Optimisation multi-objective du prétraitement des lixiviats par le CJ.

L'optimisation graphique a été utilisée pour déterminer les paramètres optimaux pour une élimination maximale de la turbidité, de la DCO, des phénols et une production minimale de boues après le prétraitement du lixiviat par biocoagulation avec le CJ. Les lignes des contours des surfaces de réponse ont été superposées dans un graphique où les deux variables indépendantes ; la dose du CP et le pH ont été représentés sur les axes x et y comme illustré sur la figure (5.21). La partie blanche du tracé de superposition représente les réponses optimales.

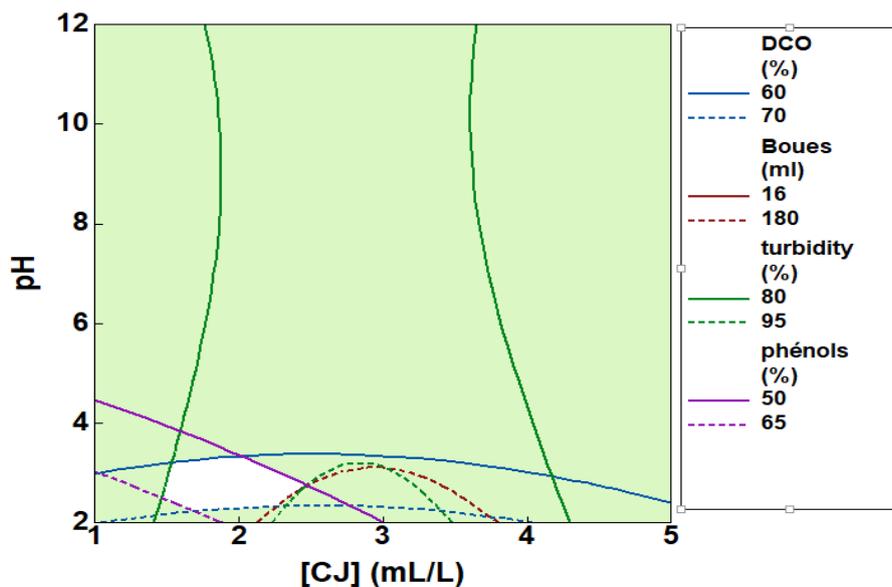


Figure 5. 21 : Superposition graphique du prétraitement des lixiviats par le CJ.

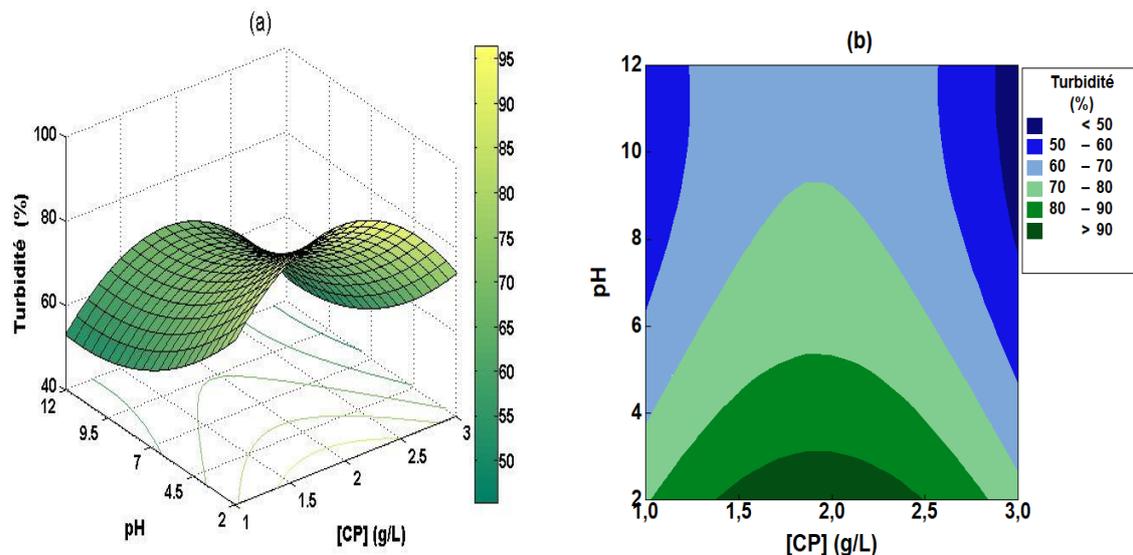
Les résultats expérimentaux de confirmation pour toutes les réponses ont été réalisés en triple. D’après le tableau (5.17) les valeurs expérimentales sont en bon accord avec les valeurs prédites par les modèles. Des erreurs relativement faibles pour les quatre réponses ont été enregistrées. Ceci qui indique que l'approche MSR est un outil d'optimisation approprié pour les processus de biocoagulation/biofloculation des lixiviats par le CJ.

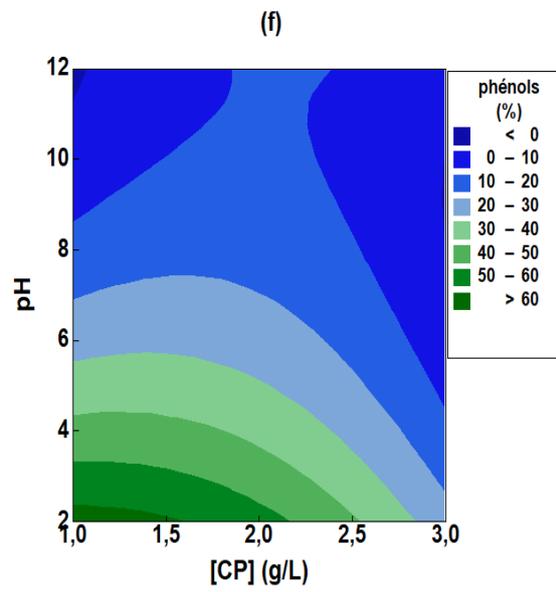
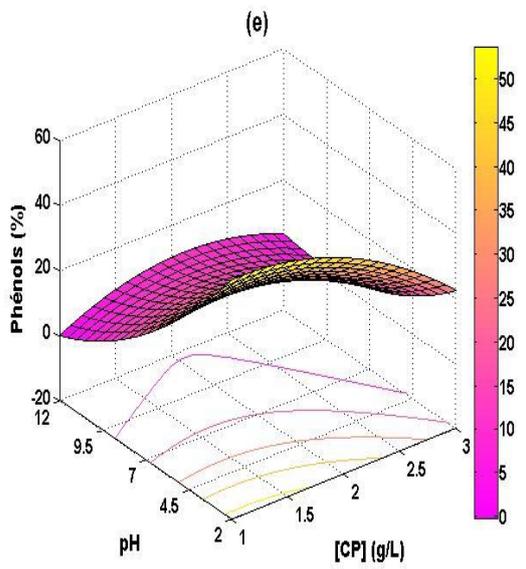
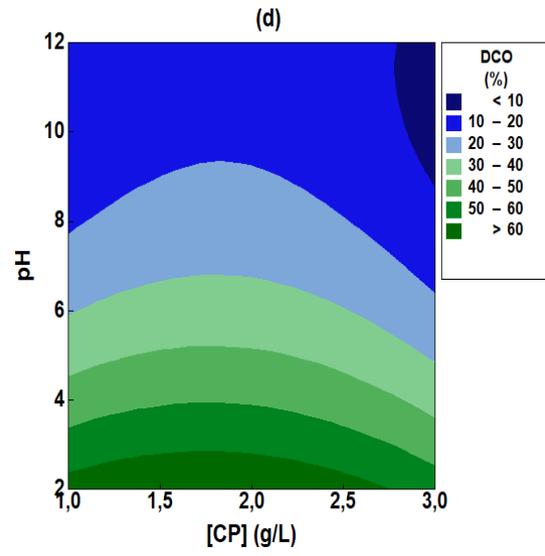
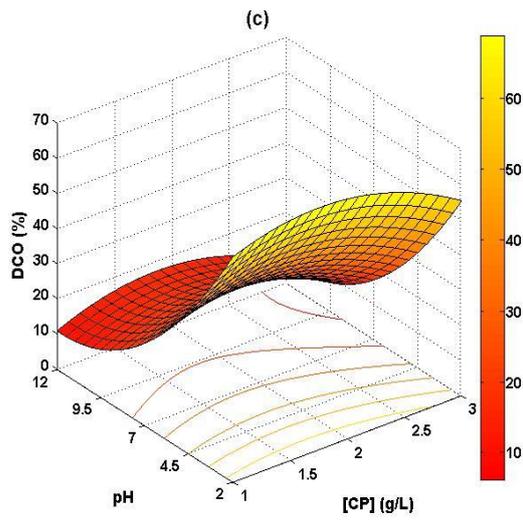
Tableau 5. 17 : Test de validation des conditions optimales du prétraitement par le CJ.

	pH	[CJ] (ml/L)	Valeurs prédites	Valeurs expérimentales	e
TUR (%)			92.72	93.5 (120 → 7.8 NTU)	0.78
DCO (%)	2	2	73.10	72.2 (6720 → 1868.16 mg/L(O₂))	0.9
Phénols (%)			62.76	64.48 (5.49 → 1.95 mg/L)	1.72
Boues (mL)			177.4	176	1.4

5.8 Analyse et mécanisme du procédé de la biocoagulation/biofloculation du prétraitement des lixiviats

Les figures (5.22 (a, c, e et g)) et (5.23 (a, c, e et f)) représentent les surfaces de réponses (tracés de 3 Dimensions) déterminées par les modèles de régression complets de la turbidité (%), de la DCO (%), des phénols et du volume des boue générées en utilisant le CP et le CJ, respectivement. Les tracés de contour correspondants (tracés de 2 Dimensions) à toutes les réponses ont été illustrés sur les figures (5.22 (b, d, f et h)) et (5.23 (b, d, f et h)).





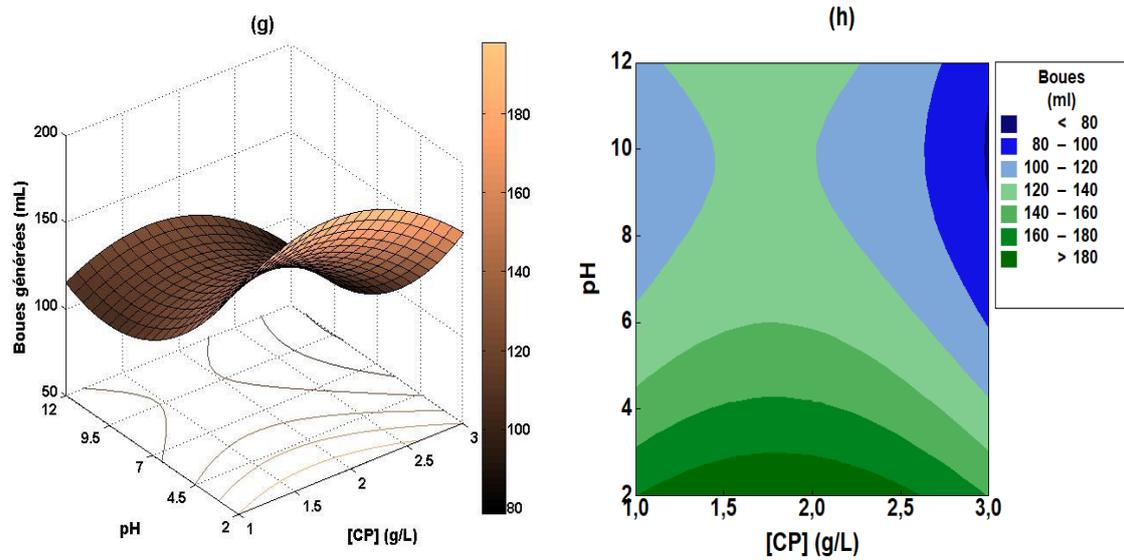
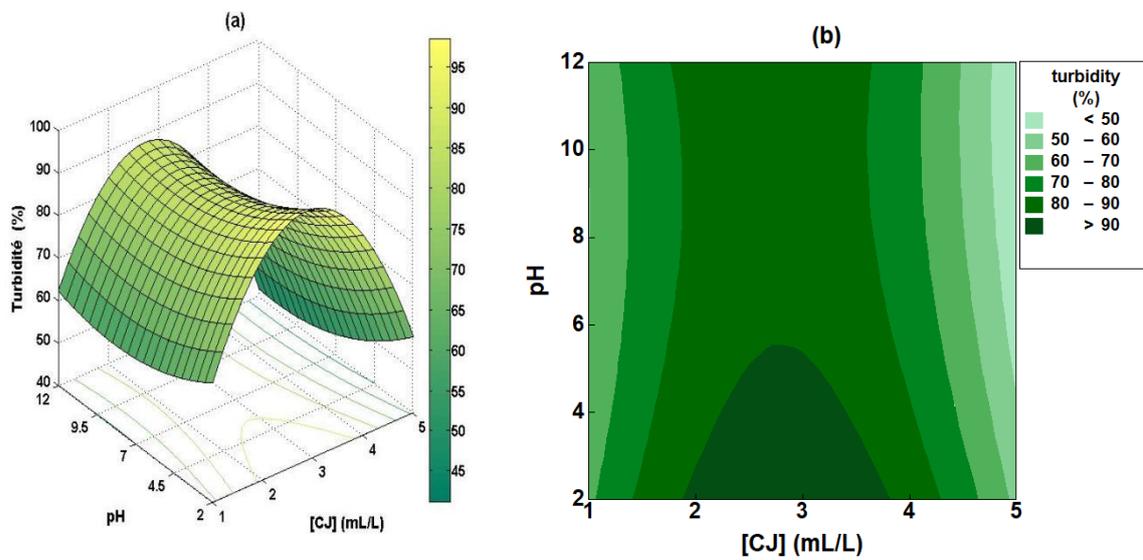


Figure 5. 22 : Surface de réponses et contours de l'élimination de (a, b) la TUR (%), (c, d) la DCO (%), (e, f) des phénols (%) et (g, h) du volume des boues générées (mL) du prétraitement des lixiviats par le CP.



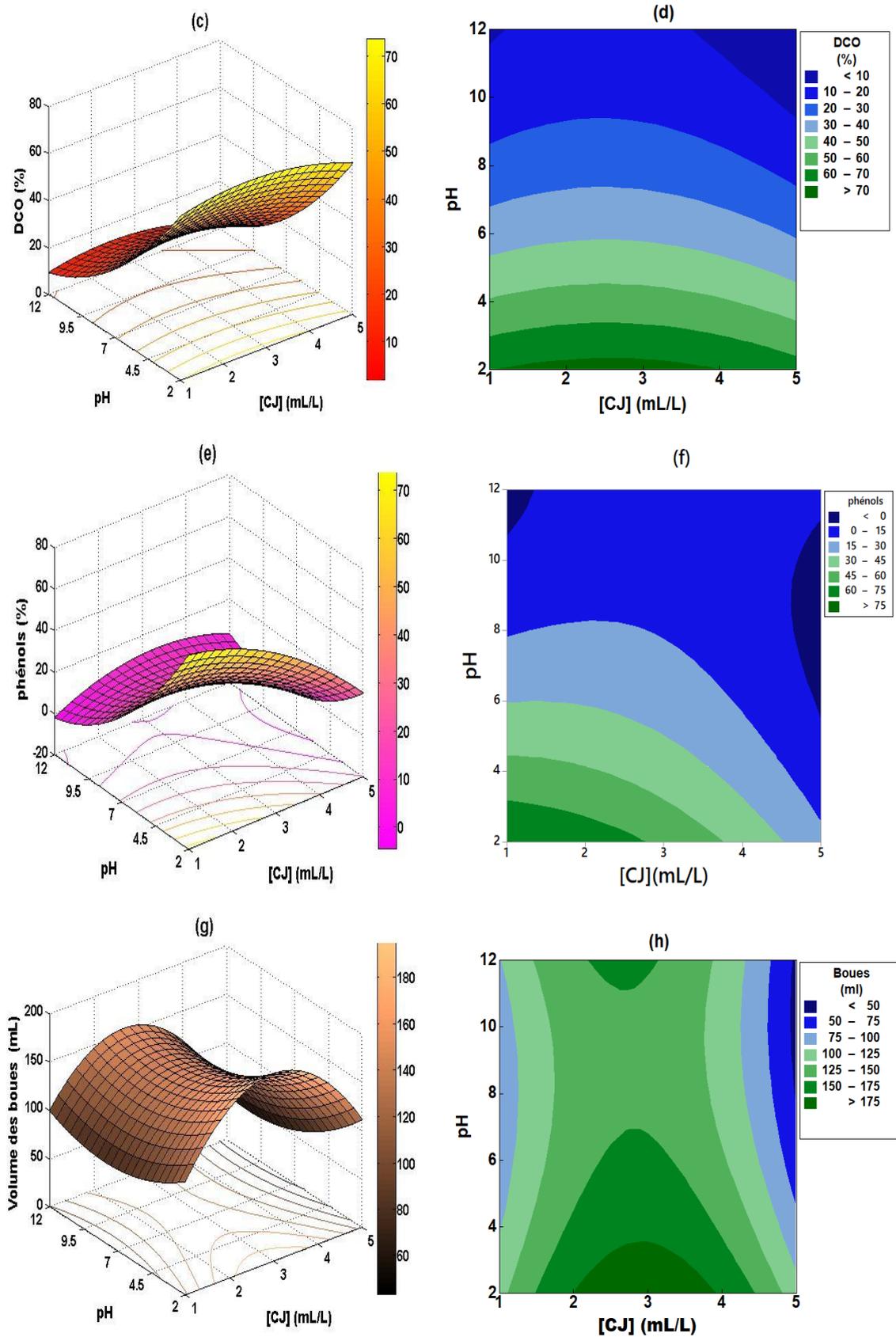


Figure 5.23 : Surface de réponses et contours de l'élimination de (a,b) la TUR (%), (c,d) la DCO (%), (e,f) des phénols (%) et (g,h) du volume des boues générées (mL) du prétraitement des lixiviats par le CJ.

5.8.1 Effet de la dose du biocoagulant

Le dosage du coagulant et le pH sont des facteurs extrêmement essentiels qui affectent le processus de la coagulation car un surdosage ou un dosage insuffisant peut entraîner une mauvaise efficacité du traitement.

✿ Élimination de la turbidité

Comme le montre les figures (5.22 (a, b) et 5.23 (a, b)), l'augmentation de l'élimination de la turbidité a été observée avec la diminution du pH et l'augmentation de la dose du CP et ou CJ pour atteindre un maximum, puis elle diminue. Les rendements de réduction de la turbidité sont supérieurs à 90 % avec une dose de 1 à 2.5 g/L pour le CP, et avec une dose de 2 à 4 mL.L⁻¹ pour le CJ, à des pH acides. D'après les graphes la turbidité minimale est inférieure à 50 %, elle a été enregistrée pour des doses de 3 g/L pour le CP et de 5 mL/L pour le CJ à des pH acide et acide à neutre respectivement.

Les rendements optimaux pour les trois coagulants testés sont :

Pour le CP : TUR (%) = 92.17% avec des doses de 1.46 g.L⁻¹ à pH 2.

Pour le CJ : TUR (%) = 92.72% avec des doses de 2 mL.L⁻¹ à pH 2.

Pour le FeCl₃ TUR (%) = 97.72% avec des doses de 3.4 mg/L à pH 5. (**Annexe N**)

Ces résultats nous permettent d'affirmer que l'efficacité des cladodes du cactus est comparable à celle des coagulants conventionnels.

Yusoff et al ont rapporté que l'application d'un flocculant d'amidon du déchet de graines de Durio zibethins a montré une élimination de la turbidité de plus de 90 % en utilisant 400 mg/L du flocculant naturel [200]. Selon Kakoi et al, pour le traitement des lixiviats, les conditions optimales pour l'élimination de la turbidité sont une dose de 1.2 g/L et un pH de 5 en utilisant Maerua Decumbent, comme biocoagulant pour atteindre plus de 99 % d'efficacité d'élimination [103].

L'augmentation de la dose du biocoagulant au-delà de la région optimale a entraîné une diminution de l'efficacité d'élimination suite à un surdosage. Ce dernier a détérioré la qualité du surnageant, faisant référence à la re-stabilisation des particules colloïdales, et donc les particules n'ont pas pu être bien coagulées [201]. Également au-delà de la dose optimale, l'excès du biocoagulant lui-même augmente la concentration des matières en suspension et par conséquent la turbidité. Plus de 80 % de la turbidité a été éliminée au pH acide (figure 5.22(b)) en utilisant le CP. L'élimination de la turbidité par le CJ est gouvernée par la dose du biocoagulant, alors que le pH est insignifiant figure (5.23(b)). En

effet pour le CJ à toutes valeur de pH, les molécules sont déjà libérées en solution et prêtes à coaguler. Par contre pour le CP, les molécules actives sont encore emprisonnées dans le solide et il leur faut un temps pour être extraites. Ce qui réduit la turbidité c'est probablement un ensemble de mécanisme : adsorption, complexation, précipitation suivie d'un pontage et entraînement à l'aide de notre biocoagulant.

✿ Génération des boues

Pour que l'évaluation de la performance du procédé de la biocoagulation soit exacte et objective, la quantité des boues produites doit également être prise en compte. Les boues générées après le prétraitement sont de couleur brune sous une forme flocculée, leur volume est présenté sur la figure (5.22(g, h)) et la figure (5.23(g, h)). D'après ces dernières il a été observé que la masse des boues générées augmente significativement avec l'augmentation de la dose du biocoagulant et bien évidemment avec le rendement de l'élimination de la charge polluante. Aux conditions optimales du prétraitement de 1 litre des lixiviats les volumes des boues produites sont :

Pour le CP : Boues = 196.17 mL avec des doses de 1.5 g.L⁻¹ à pH 2

Pour le CJ : Boues = 177.4 mL avec des doses de 2 mL.L⁻¹ à pH 2.

Pour le FeCl₃ : Boues = 205.69 mL avec des doses de 3.4mg/L à pH 5.

Il est montré clairement que les biocoagulants CP et CJ génèrent moins de boues que leur doyen conventionnel le FeCl₃.

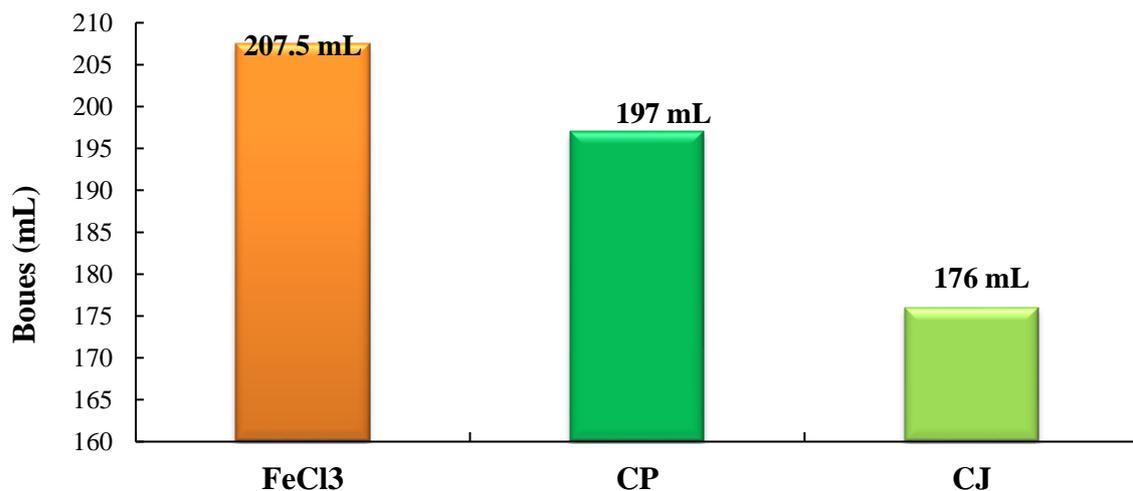


Figure 5. 24 : Volume des boues générées par les trois coagulants.

Selon la figure (5.25), la variation des boues générées après le prétraitement est proportionnellement liée au rendement d'élimination de la turbidité ($R^2 = 90.2 \%$) et la

DCO ($R^2 = 88.4 \%$). Effectivement toute la matière en suspension qui se coagule et probablement la matière dissoute qui se précipite est générée sous forme de boue (ce qui s'élimine du surnageant se transforme en boues). La figure (5.25) montre que l'implication de la turbidité est plus importante que celle de la DCO indiquant que la matière dissoute est moins éliminée que celle en suspension.

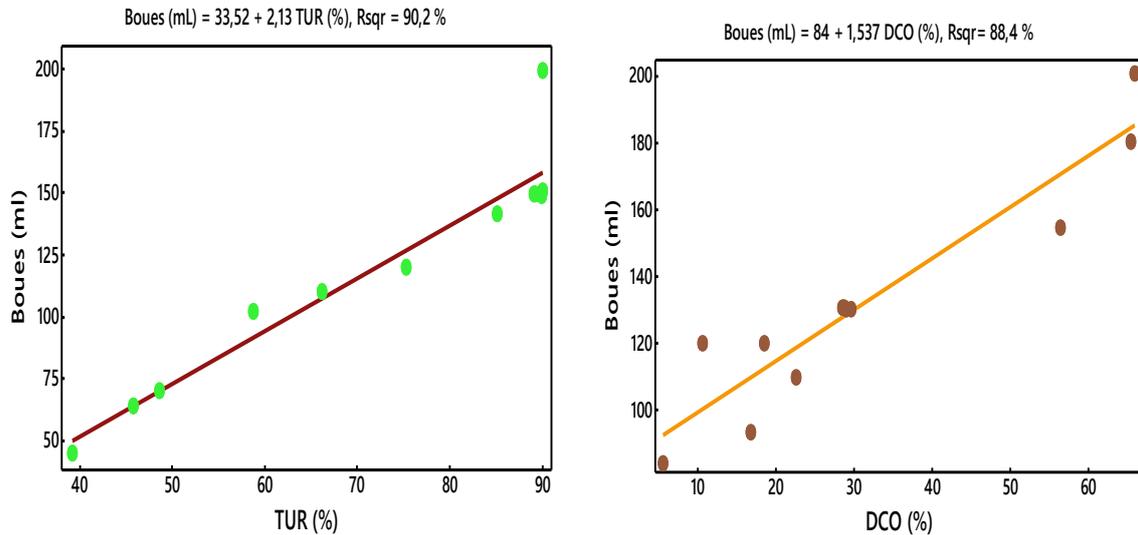


Figure 5. 25 : Volume des boues générées en fonction de la TUR (%) et la DCO (%).

Le volume généré réellement de la charge polluante éliminée par le CJ est de 172.5 cette valeur présente 98.01 % du volume total des boues générées (figure (5.26)), cela montre que la pollution en termes de turbidité, MES et de matières organiques dissoutes a été transformée sous forme des boues ce qui confirme l'efficacité du prétraitement.

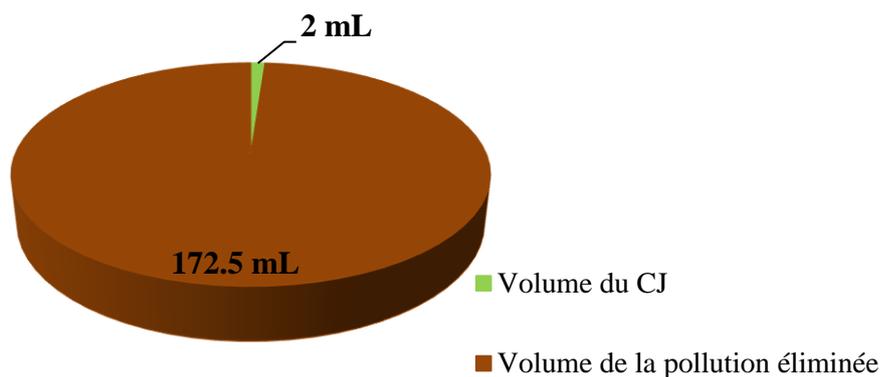


Figure 5. 26 : Volume des boues produites après le prétraitement du lixiviat par le CJ.

A partir du diagnostique des figures (5.22(g)) et (5.23(h)), le pH n'affecte pas la production des boues en utilisant le CJ, mais il est le facteur le plus significatif en utilisant le CP, cela indique qu'une activation des sites réactionnels du biomatériau poudre a été

effectuée, ce qui augmente l'efficacité d'élimination de la turbidité, la DCO et des phénols, cela a été traduit par une augmentation du volume des boues obtenu.

✿ Élimination de la DCO et des phénols

Les graphiques (5.22(c,d,e,f) et 5.23(c,d,e,f)) représentent les rendements de l'élimination de la DCO et des phénols en fonction du pH et la dose du biocoagulant. L'augmentation de la dose du CP ou CJ affecte faiblement la réduction de la DCO. Par contre elle est clairement gouvernée par le pH. Les rendements optimaux pour les trois coagulants testés sont :

Pour le CP : DCO (%) = 67.54%, phénol (%) = 52.23% avec des doses de 1.46g/L à pH 2.

Pour le CJ : DCO (%) = 73.10%, phénol (%) = 62.76% avec des doses de 2 mL/L à pH 2.

Pour le FeCl₃ : DCO(%) = 88.19%, phénol(%) = 37.59% avec des doses de 3.4mg/L à pH 5.

Les résultats montrent qu'à pH acide le rendement est meilleur, ceci comparable aux travaux de Zainol et al, dans lesquels le cactus opuntia a pu éliminer 66.8 % de la turbidité et 42 % de DCO des lixiviats à pH optimal égale à 2 et avec une dose favorable de 8 g/L [127]. Donc, dans les milieux à faible pH, une protonation peut se produire, entraînant une densité de charge réduite, ce qui conduit à une auto-agrégation de la DCO et des phénols où moins de biocoagulant est obligatoire.

Les lixiviats bruts de décharge contiennent une concentration élevée en phénols de 5490 mg/L. Leur présence provient généralement des résines, des peintures, des plastiques ...etc.

Plusieurs études ont démontré l'efficacité de la coagulation/floculation pour l'élimination des phénols. Environ 76 % de l'élimination du bisphénol A a été obtenue avec une concentration initiale de 37.05 mg/L et à pH 7.5 en utilisant 0.5 g/L de gomme de caroube [201]. Bakraouy et al ont trouvé plus de 98 % d'efficacité d'élimination du phénol en utilisant 4.2 g/L de chlorure ferrique et 11.5 mL/L de floculant à pH 8 [202].

Les graphiques (5.22(c,e) et 5.23(c,e)) représentent les rendements de l'élimination de la DCO et des phénols en fonction du pH et la dose du biocoagulant. Les surfaces de réponses présentent la même tendance d'élimination. Cela indique que l'élimination de la DCO et des phénols par concomitance a été prouvée (figure (5.27)).

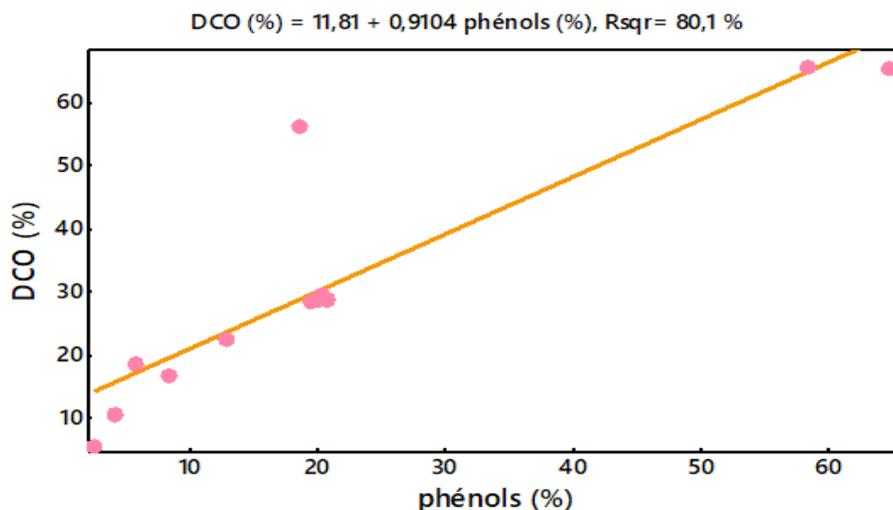


Figure 5. 27 : Variation de l'élimination de la DCO (%) en fonction des phénols (%).

Bien que le traitement a atteint une élimination significative de la DCO allant jusqu'à 60 %, il n'a pas encore atteint la limite recommandée pour la DCO de 130 mg/L [135]. Par conséquent, l'application des cladodes du cactus comme coagulant pour l'élimination de la DCO serait recommandée à des fins de prétraitement.

5.8.2 Effet du pH

Le pH a été signalé comme étant la variable la plus importante affectant la biocoagulation car il peut modifier les caractéristiques de surface des colloïdes et de l'état de charge du polluant et du biocoagulant, ce qui entraîne une variation de la capacité de la coagulation [203]. Les figure (5.22) et (5.23) illustrent que l'élimination de la turbidité, la DCO et les phénols varie significativement avec l'abaissement du pH et s'est avérée plus efficace en condition acides. Les résultats indiquent que relativement peu de biocoagulation a eu lieu à pH 10 et 60 %, moins de 20 % et seulement 10 %, respectivement, de la turbidité, la DCO et les phénols ont été éliminés par le CP ou le CJ. La diminution du pH jusqu'à 2, a montré une augmentation rapide de l'élimination de ces paramètres. La biocoagulation atteint son maximum à pH 2 et une élimination de 90 % de la turbidité, plus de 60 % de la DCO et 60 % des phénols a été détecté.

5.9 Mécanisme du prétraitement des lixiviat par la biocoagulation/biofloculation

Il est impératif de bien saisir les mécanismes de coagulation sous-jacents associés aux coagulants naturels afin de pouvoir comprendre pleinement leur utilisation. Le principal facteur derrière la possibilité d'utiliser le cactus comme biomatériau pour le traitement des

eaux usées est sa composition biochimique. Le cactus est composé de protéines de nature cationique, anionique et non ionique, de contenu lipidique et de polysaccharide qui est considéré comme l'ingrédient principal (structure bio polymère). De nombreuses recherches ont montré que les protéines fonctionnent comme des polyélectrolytes, une fois qu'elles sont ajoutées à l'eau brute. Elles provoquent la déstabilisation des colloïdes et neutralisent les particules en suspension [204]. La caractérisation a révélé que les cladodes du cactus contiennent 320 mg/g de protéines brutes, ce qui nous laisse prédire qu'elles peuvent être l'agent coagulant bioactif responsable de la coagulation. Azizi et al ont démontré que le potentiel zêta dans le lixiviat des décharges a légèrement augmenté avec la diminution du pH, ce qui montre que le phénomène électrostatique entre les particules en suspension et le biomatériau n'a pas eu lieu dans le processus de biocoagulation [201]. Cela a conduit à exclure le mécanisme de neutralisation de charge, et même s'il existe, il sera insignifiant. Par contre, la présence des sels dans les lixiviats peut provoquer une compression de la double couche [99] qui déstabilise les particules.

La plupart des coagulants naturels sont des bio-polymères à haut poids moléculaire et se composent de structures à longue chaîne qui fournissent de nombreux sites d'adsorption inoccupés. Ces bio-polymères peuvent être des polysaccharides. Le cactus est constitué d'un polysaccharide galactomannane qui est un polymère non ionique sans groupes ioniques dissociables. Cette condition suggère la déstabilisation des particules colloïdales par pontage polymère, qui est régi par liaison hydrogène pour l'adsorption des particules [201,204,205]. A pH 2, de nombreux sites d'adsorption de chaînes polymères sont disponibles pour être adsorbés et se lier aux particules déstabilisées. Cependant, l'os polysaccharidique du cactus dans des conditions de pH élevé pourrait être fragmenté en particules complexes, qui pourraient réagir de manière inefficace avec les molécules polluantes, entraînant ainsi une faible réduction d'élimination des phénols [206]. D'après les résultats de la caractérisation, les polysaccharides des cladodes du cactus comprennent des groupes carboxyle (-COOH), hydroxyle (-OH) et amino ou amine (-NH₂), ainsi que des liaisons hydrogène, qui sont considérés comme des groupes responsables de la floculation [207].

Comme mentionné ci-dessus, un surdosage a entraîné une saturation de la surface et une re-stabilisation des particules colloïdales, ce qui a inhibé le pontage entre les particules voisines [208]. Vijayaraghavan et al ont indiqué que les coagulants naturels génèrent de petites quantités de boues en raison de leurs propriétés physiques et de leur mécanisme de pontage [87].

La floculation par balayage (b) se produit lorsqu'un coagulant encapsule des particules en suspension dans un floc colloïdal mou ce qui traduit l'élimination de la turbidité par le CJ. L'adsorption et la neutralisation de charge (c) se réfèrent à la sorption de deux particules avec des ions de charge opposée, tandis que le pontage inter particulaire (d) se produit lorsqu'un coagulant fournit une chaîne polymère qui adsorbe les particules [96]. Les coagulants polymères sont généralement associés aux mécanismes (c) et (d) car leurs structures à longue chaîne (en particulier les polymères à poids moléculaire élevé) augmentent considérablement le nombre de sites d'adsorption inoccupés [186]. Bouaouine et al ont rapporté que le mécanisme de biocoagulation a lieu par entraînement et balayage pendant la décantation lente. Le mécanisme d'adsorption et de pontage inter particulaire peut conduire à la formation de gel minimisant la quantité de boues [111]. Comme le montrent les graphiques de contours du CP et CJ, l'augmentation progressive de la dose du biocoagulant augmentera la réduction de l'élimination des polluants. Le bio polymère a permis d'interagir avec les particules en suspension pour former des agrégats colloïdaux, ce qui a entraîné une production élevée de flocons [209].

5.10 Caractérisation du surnageant après le prétraitement des lixiviats

5.10.1 Élimination de la charge polluante organique

L'efficacité d'élimination de la DCO dépend des caractéristiques physico-chimiques du lixiviat. Wiszniowski et coll [210] ont indiqué que la concentration initiale de DCO affecte le rendement de l'élimination. L'acide humique avec un poids moléculaire supérieur à 10 kD a peut être éliminé du lixiviat plus efficacement, comparé à l'acide fulvique, hydrophile ou acide humique avec un faible poids moléculaire [211]. Il a été démontré que les substances humiques présentes dans les eaux usées facilitent l'élimination des polluants organiques hydrophobes dans un procédé de coagulation. L'hydrocarbure aromatique polycyclique en solution aqueuse peut être éliminé plus efficacement en présence d'acide humique. Il a été démontré que la matière organique dissoute et la matière colloïdale forment des complexes avec les polluants organiques en milieu aqueux [203]. Zheng et coll [212] ont suggéré que les esters d'acide phtalique dans le lixiviat étaient adsorbés sur les acides humiques et d'autres matières organiques dissoutes.

La caractérisation des lixiviats après coagulation est plus que souhaitable pour évaluer l'effluent traité et l'apprécier par rapport aux normes en vigueur.

D'après la figure (5.28), le traitement des lixiviats abouti à des résultats remarquable, vu les rendements d'élimination élevés de la charge organique obtenus après le prétraitement par le CP, CJ et le FeCl_3 . Une élimination considérable des nitrates a été observée, elle est de l'ordre de 98 %, 99 % et 95 % pour atteindre des valeurs résiduelles de 0.03 mg/L, 0.01 mg/L et 1.08 mg/L par le CP, CJ et FeCl_3 , respectivement. Tandis que l'ammonium a été réduit de 10.08 mg/L à 1.51 mg/L (91 %), 0.95 mg/L (90.57 %) et 1.08 mg/L (89.28 %) par le CP, CJ et le chlorure ferrique, respectivement.

Plus de 79 % et 85% des chlorures ont été supprimé par le CP et le CJ pour arriver à des valeurs résiduelles de 1.51 mg/L et 1.08 mg/L, respectivement. Cependant, une augmentation de 26 % des chlorures a été détectée (7.35→9.28 g/L) en utilisant le FeCl_3 . Ces derniers proviennent de la dissociation du FeCl_3 et ils sont considérés comme des sous-produits. Bien également, un abaissement des ortho-phosphates de 52.67 % (1.31→0.62 mg/L), 36.64 % (0.83 mg/L) et 42.75 % (0.75 mg/L) par le CP, CJ et le FeCl_3 , respectivement. Plus de 33 %, 59 % et 44 % de la DBO_5 ont été diminuée pour atteindre des valeurs finales de 301.5 mg/L(O_2), 184.46 mg/L(O_2) et 250 mg/L(O_2) en utilisant le CP, CJ et le FeCl_3 . Les rapports de la biodégradabilité des rejets ont été diminués et sont de l'ordre de 7.46, 10.13 et 5.58 pour le CP, le CJ et le FeCl_3 indique que les effluents obtenus après le prétraitement des lixiviats par les trois coagulant sont encore difficilement biodégradables et chargés par des produits récalcitrants.

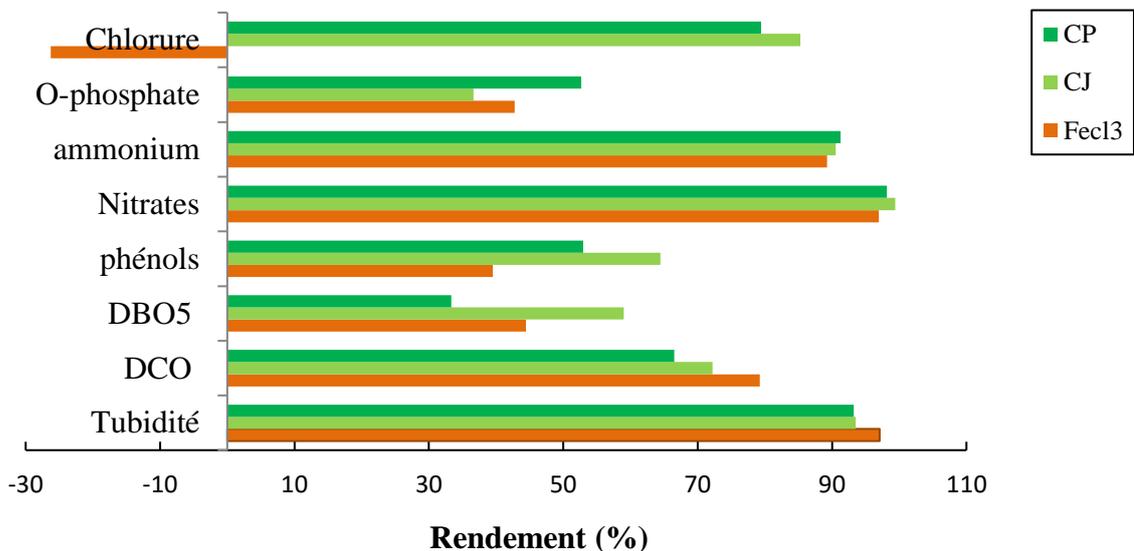


Figure 5. 28 : Élimination de la charge organique par le CP, CJ et le FeCl_3

5.10.2 Élimination des métaux lourds

L'élimination des métaux peut être facilement prédite lors de l'utilisation des solutions synthétiques, il est cependant plus complexe pour les lixiviats, car plusieurs mécanismes, notamment la neutralisation de charge, l'enchevêtrement et éventuellement l'hydroxylation-précipitation, peuvent être impliqués dans l'élimination des métaux.

Le type de coagulant et du métal est donc susceptible de déterminer le mécanisme de coagulation/floculation mis en jeu. Dans cette étude, les capacités d'élimination des métaux du CP et le FeCl_3 ont été évaluées en utilisant les conditions optimales du prétraitement des lixiviats. D'après la figure (5.29), on peut remarquer que le CP est plus performant que le FeCl_3 . Les résultats de la réduction par le CP et le FeCl_3 sont :

	Pour le CP	Pour le FeCl_3
➤ Cu	R = 99.32 % (59.6 → 5.77mg/L),	R = 87.66 % (59.6 → 7.35mg/L),
➤ Cd	R = 47 % (1.25 → 0.67mg/L),	R = 30.88% (1.25 → 0.86mg/L),
➤ Zn	R = 92.9 % (3.2 → 0.227mg/L),	R = 82.9 % (3.2 → 0.54mg/L),
➤ Fe	R = 96.47 % (180.19 → 6.36mg/L),	R = 21.93 % (180.19 → 140.67mg/L),
➤ Pb	R = 56 % (1 → 0.44mg/L),	R = 50.4% (1 → 0.49mg/L).

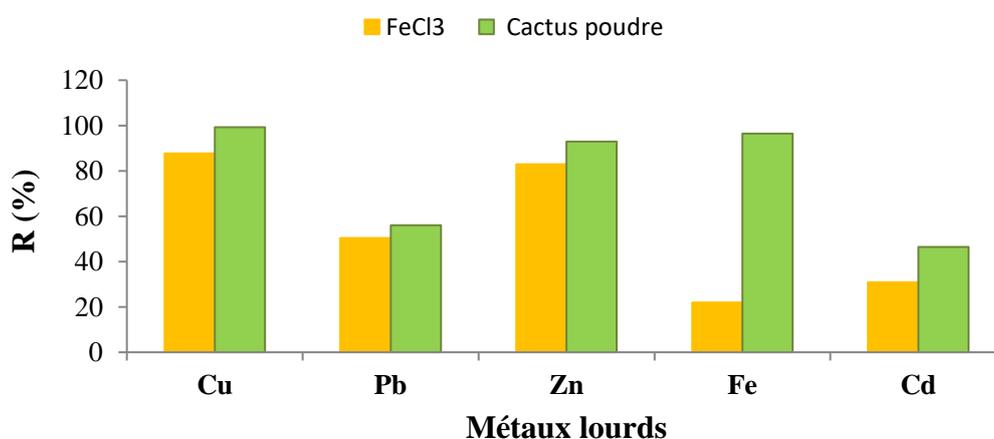


Figure 5. 29 : Élimination des métaux lourds par le cactus poudre et le FeCl_3 .

Une élimination significative de la DCO, des phénols et des métaux lourds a été obtenue, ce qui confirme fortement le mécanisme de complexation proposé par Doong et al, ils ont conclu que les composés organiques peuvent se complexer et être co-éliminés avec les métaux lourds [213].

Les valeurs résiduelles nous permettent de juger la qualité des lixiviats prétraités par coagulation avec le CP, elles sont représentées sur le tableau (5.18).

Tableau 5. 18 : Caractéristiques des lixiviats prétraités par le FeCl₃, le CP et le CJ.

Paramètres de pollution	FeCl ₃		Poudre des cladodes du cactus		Mucilage des cladodes du cactus		Norme
	R (%)	Valeur finale	R (%)	Valeur finale	R(%)	Valeur finale	
pH	-	5.5	-	2.3	-	2.1	6.8-8.5
Température (°C)	-	22.4	-	22.5	-	22.5	30
Turbidité (NTU)	96.50	3.5	93.25	8.1	93.5	7.8	-
DCO (mg/L)	88.19	1394.4	66.50	2251.2	72.2	1868.16	130
Phénols (g/L)	36.40	3.42	52.95	2.58	64.48	1.95	-
DBO ₅ (mg/L)	44.44	250	33.33	300.01	59.01	184.46	40
DCO/DBO ₅	-	5.58	-	7.50	-	10.13	< 5
PO ₄ ²⁻ (mg/L)	42.75	0.75	52.67	0.62	36.64	0.83	0.5
NO ₃ ⁻¹ (mg/L)	96.95	0.05	98.17	0.03	99.39	0.01	50
NH ₄ ⁺ (mg/L)	89.28	1.05	91.26	0.88	90.57	0.95	0.5
Cu (mg/L)	87.66	7.35	99.32	5.77	-	-	-
Cl ⁻¹ (g/L)	-26.25	9.28	79.45	1.51	85.3	1.08	-
Fe (mg/L)	21.93	140.67	96.47	6.36	-	-	-
Cd (mg/L)	30.88	1.25	46.4	0.67	-	-	-
Pb (mg/L)	50.4	1	56	0.44	-	-	-
Zn (mg/L)	82.9	0.54	92.9	0.22	-	-	-
Boues (mL)	-	207.5	-	197	-	176	-
Coliforme totaux (germes/mL)	-	-	87.76	1.52 × 10 ²	-	-	< 10
E. Coli (germe/mL)	-	-	92.10	3 × 10 ¹	-	-	< 10
Streptocoques	-	-	100	absence	-	-	-
Clostridium	-	-	100	absence	-	-	-

5.10.3 Elimination des micro-organismes pathogènes

Un dénombrement des coliformes totaux (CT), E. Coli, des streptocoques fécaux (SF) et des Clostridium (ARS) dans l'effluent avant et après le prétraitement des lixiviats montre l'efficacité du CP d'éliminer les micro-organismes pathogènes par la biocoagulation/biofloculation.

Les résultats de l'analyse bactériologique (tableau (5.19)) montrent que le CP est capable d'éliminer une grande partie des germes de pollution fécale en s'adsorbant sur le biomatériau. Par conséquent, le taux d'abattement microbien atteint les 87.76 % pour les CF, 92.10 % pour l'E. Coli et 100 % pour les SF et les Clostridium.

Tableau 5. 19 : Dénombrement des micro-organismes pathogène dans les lixiviats prétraités par le CP.

Germes recherchés NPP (germes/ml)	CT	E-coli	SF	Clostridium
Avant traitement	1.24×10^3	3.80×10^2	2.1×10^3	Indéterminé
Après traitement	1.52×10^2	3×10^1	Absence	Absence
Abattement microbien (%)	87.76	92.10	100	100

Malgré le taux d'abattement élevé des germes de pollution fécale qui dépasse les 87 %, le taux des germes résiduels reste élevé (figure (5.30)) (152 germes/ml pour les CT, et 30 germes/ml pour l'E. Coli).

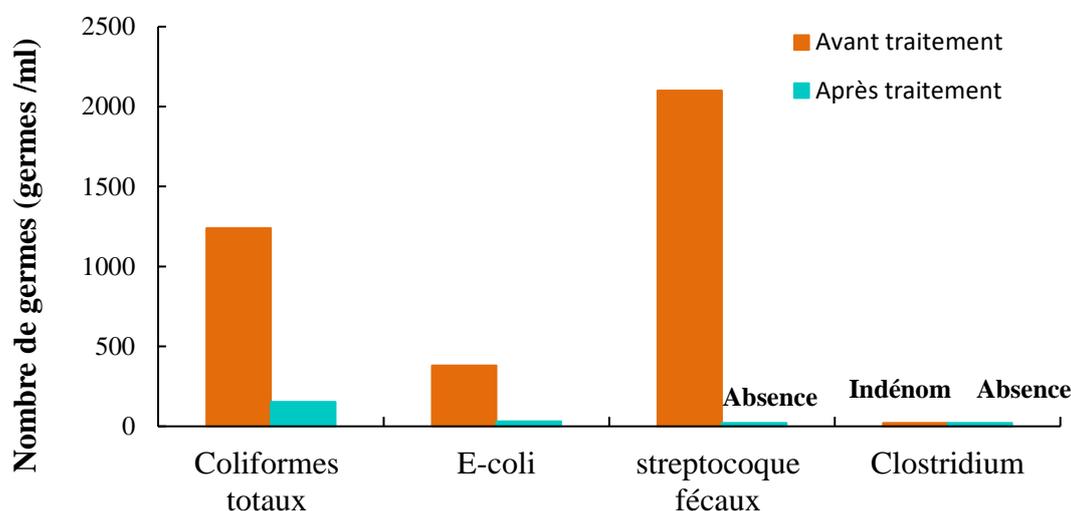


Figure 5. 30 : Évaluation bactériologique des lixiviats prétraités par le CP.

5.11 Traitement des lixiviats par le procédé hybride

Bien que le prétraitement a permis une élimination significative de la DCO allant jusqu'à 73.1% avec une valeur résiduelle de 2251.2 mg/L, il n'atteint pas encore les limites recommandées pour son rejet dans le milieu naturel soit une DCO=130 mg/L [135]. Par conséquent, l'application des cladodes du cactus comme biocoagulant est recommandée à des fins de prétraitement. Un traitement secondaire doit compléter le premier pour répondre aux exigences de la réglementation. Pour cela, nous avons proposé une opération de biosorption avec la poudre de caroube (Car) qui a déjà prouvé son efficacité de rétention

dans la première partie du traitement concernant les rejets colorés. Donc le schéma global du traitement des lixiviats sera sous forme de procédés hybrides : **biocoagulation/biofloculation/décantation/biosorption** considéré comme vert.

D'autre matériau naturel a été aussi considéré à savoir : les noyaux des dattes calcinés (NDC), et le charbon actif (CA) comme adsorbant conventionnel, à titre de comparaison. Les lixiviats prétraités vont subir le traitement de biosorption dans les mêmes conditions opératoires (pH initial, température ambiante du laboratoire). Un volume de 100 ml des échantillons prétraités sont mis en batch avec une vitesse d'agitation de 350tr/min pendant différents intervalles de temps, allant de 5 min à 120 min, les échantillons prélevés ont été centrifugés et la concentration de la DCO en solution aqueuse a été déterminée. Les capacités de sorption de la DCO par la Car, les NDC et le CA ont été calculées par la relation suivante :

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \times V}{m}$$

q_t : la capacité de sorption à l'instant t (mg.g^{-1}),

C_0 : la concentration initiale de l'adsorbant (mg.L^{-1}),

C_t : la concentration à l'instant t de l'adsorbant (mg.L^{-1}),

V : le volume de la solution aqueuse (L),

m : la masse du biosorbant utilisé (g).

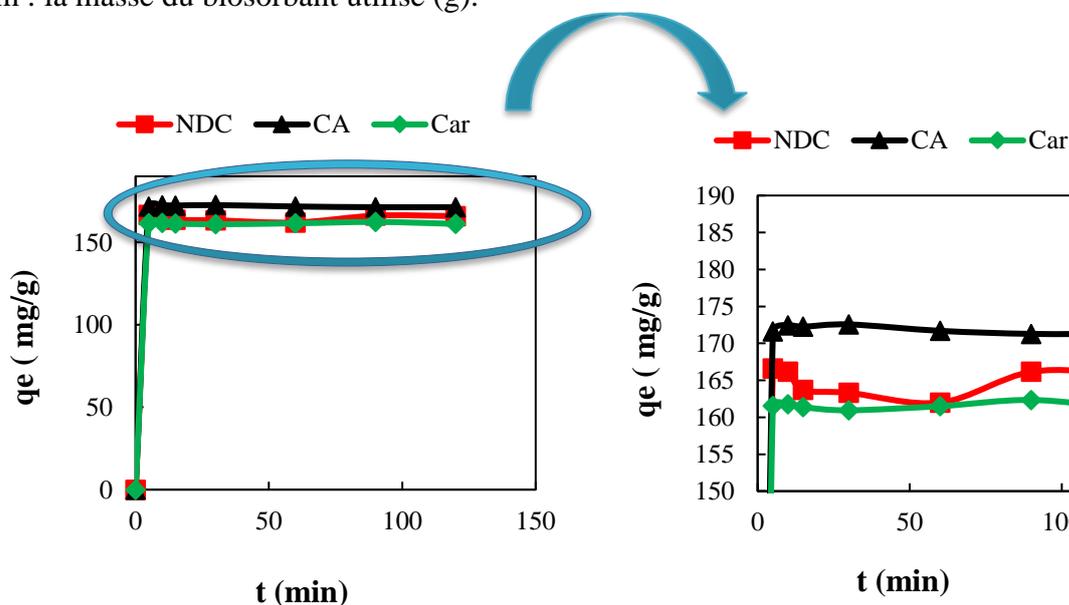


Figure 5. 31 : Effet du temps sur la biosorption de la DCO par les NDC, la Car et le CA.

Conditions : $\text{DCO}_0 = 1750 \text{ mg/L}$, $r = 10 \text{ g/L}$, $v = 350 \text{ tr/min}$, $\text{pH}_0 = 2$, $T_0 = 25^\circ\text{C}$.

D'après la figure (5.31), La biosorption est rapide et instantanée à la première période du processus où l'équilibre est atteint après 5 minutes de contact, au-delà de ce

temps un équilibre s'installe, avec des capacités de rétention de 171 mg/g, 166 mg/g et 161 mg/g pour le CA, les NDC et la Car, respectivement.

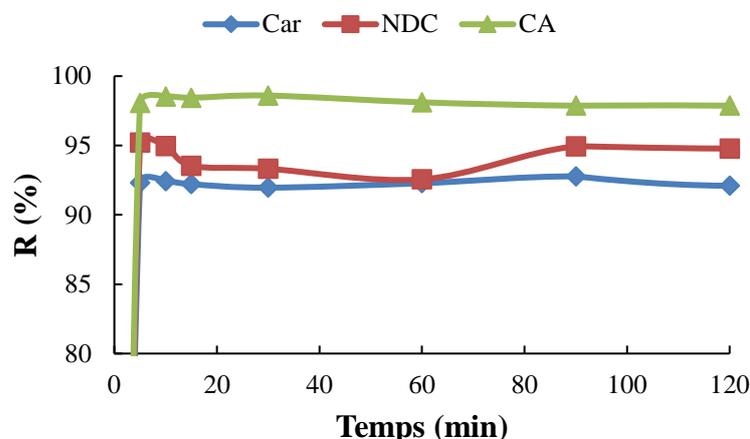


Figure 5. 32 : Rendements de sorption de la DCO en fonction du temps de contact.

Conditions : DCO_0 : 1750 mg/L, $r = 10$ g/L, $v = 350$ tr/min, $pH_0 = 2$, $T_0 = 25^\circ C$.

Tel que montré sur la figure (5.32), les rendements de l'élimination de la DCO sont très élevés.

- Pour (NDC) : R (DCO%) = **95.2 %** soit une valeur résiduelle de **84 mg/L (O₂)**,
- Pour (Car) : R (DCO%) = **92.77 %** soit une valeur résiduelle de **126.52 mg/L (O₂)**,
- Pour (CA) : R (DCO%) = **98.53 %** soit une valeur résiduelle de **25.73 mg/L(O₂)**.

La poudre de la caroube (Car) et les noyaux des dattes calcinées (NDC) et le charbon actif (CA) ont pu réduire la pollution avec des rendements appréciables, et dans les trois cas le rejet final répond aux normes en vigueur <130 mg/L (O₂).

En termes de coût la poudre de caroube naturelle brute semble la plus économique car dans les deux autres cas le coût d'énergie mis en jeu est considérable.

Dans des études antérieures aussi des traitements combinés des lixiviats de décharge de déchets municipaux ont été proposés. Nouj et al ont suggéré un procédé couplant la coagulation et l'infiltration-percolation pour réduire la turbidité où le mucilage de cactus a été utilisé dans la coagulation et le sable titanifère comme matrice dans le processus d'infiltration-percolation. En effet la qualité de l'effluent s'est améliorée et le rendement de l'élimination de la turbidité de l'effluent est passé de 86.54 % à 97 % [214]. Aussi, Wei et al ont proposé un traitement des lixiviats de décharge stabilisés par un procédé combiné de coagulation/floculation avec le poly sulfate ferrique (PFS) et adsorption sur charbon actif. Le premier procédé a pu réduire la DCO et la turbidité de 70

% et 97 %, respectivement. Le deuxième, et dans ses conditions optimales, a pu réduire le rendement d'élimination de la DCO de 86 % [215].

Dans notre étude, la répartition de la charge organique en terme de DCO éliminée par le procédé hybride à savoir : *biocoagulation/biofloculation/décantation/biosorption*, est présentée dans la figure (5.33). Une quantité de 4970 mg/L(O₂) de la DCO a été éliminée par la biocoagulation par CP, alors que 1623.47, 1666 mg/L et 1724.28 mg/L ont été réduites par la biosorption par les NDC, la Car et le CA, respectivement.

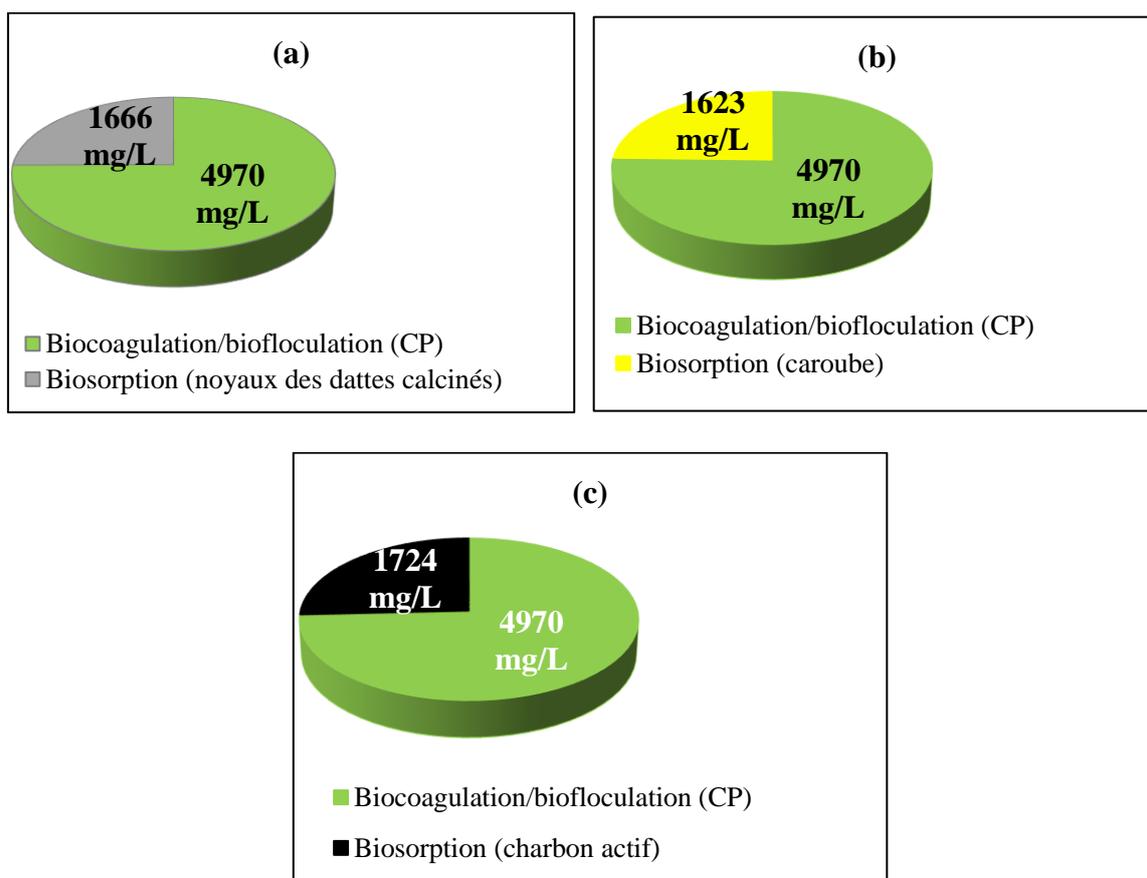


Figure 5. 33 : Répartition de la charge éliminée par le procédé hybride.

De plus, une rétention totale des Coliformes totaux et des E. Coli a été détecté à 100 %, ainsi nous obtenons un effluent d'une qualité physicochimique et bactériologique répondante à la norme algérienne et à celle du OMS (inférieur à 10 germes/mL).

Tableau 5. 20 : Dénombrement des micro-organismes pathogène des lixiviats traités par adsorption en utilisant le Caroube.

Microroganismes	Coliforme totaux	E. Coli	Streptocoques fécaux	Clostridium
Dénombrement (germes/ml)	Absence	Absence	Absence	Absence
Abattement microbien (%)	100	100	Déjà éliminés par le prétraitement en utilisant le CP	

Finalement, le procédé hybride proposé dans la présente étude à savoir: *biocoagulation/biofloculation/décantation/biosorption* pour le traitement des lixiviats du CET Bougharb d'Ibn Badis, s'avère très efficace pour éliminer une pollution très complexe et récalcitrante chargée en matières organiques et minérales.

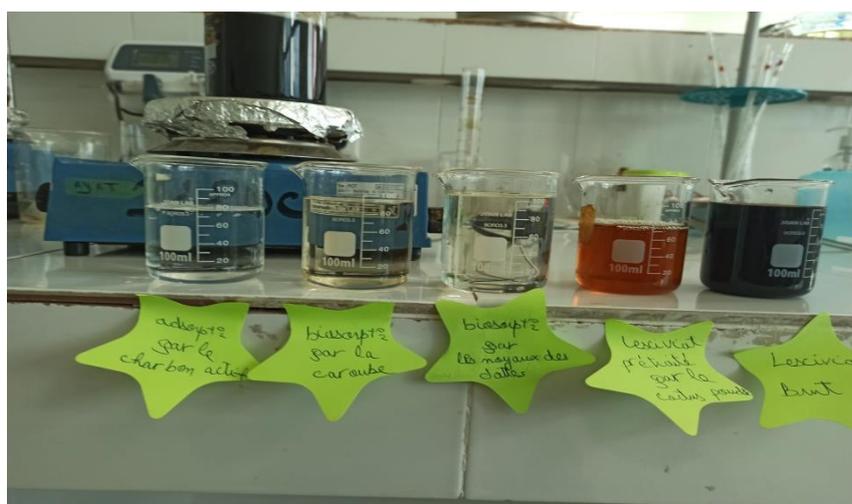


Figure 5. 34 : Les rejets du traitement des lixiviats par le procédé hybride.

5.12 Étude économique du traitement des lixiviats

Après avoir confirmé l'efficacité des cladodes du figuier de barbarie pour le traitement des lixiviats du centre d'enfouissement Bougharb de la commune d'Ibn Badis et nous sommes arrivés à des niveaux de traitement appréciables, une évaluation économique s'avère indispensable afin de le comparer avec le coût des coagulants conventionnels actuellement en pratique à savoir le FeCl_3 . Les coûts cités ci-dessous ont été considérés pour concrétiser l'étude économique.

- 1. Coûts de production du CP et CJ** : c'est le coût de l'énergie électrique consommée pour :

- ✿ Le Broyage du CP et du Car : 0.044 DA /100g HT (d'après Sonelgaz : 4.179 DA/kWH, HT),
- ✿ Le Séchage du CP : 480.4 DA HT,
- ✿ Le Mixage du CJ : 0.028 DA/100 mL HT.

2. Prix d'achat des produits chimiques notamment :

- ✿ Le FeCl_3 : 2815.2 DA/Kg,
- ✿ Le H_2SO_4 : 600 DA/250 mL,
- ✿ Le NaOH : 861.75 DA/Kg,
- ✿ Le charbon actif (CA) : 318.18 DA/Kg.

3. Frais de l'énergie électriques du processus de coagulation / floculation

- ✿ Les essais jar-test : 0.3336 DA HT,
- ✿ Les essais adsorption : 5.998 DA HT.

4. Coûts du traitement des boues produites par le coagulant conventionnel :

23.844 DA/tonne, soit 150 Euro/tonne.

Le tableau (5. 21) illustre le coût total du traitement des lixiviat en utilisant les différents matériaux choisis pour cette étude. Selon ces valeurs, il est clairement prouvé qu'à des performances du traitement égales, une différence du coût est bien apparente. Le prétraitement par le FeCl_3 est excessivement cher à cause du prix du coagulant. Avec la hausse des prix des produits chimiques importés, le traitement par le FeCl_3 devient plus coûteux. Idem, le traitement final par l'adsorption en utilisant la poudre de la caroube (Car :1004.4DA/kg) est trois fois moins cher que celui du charbon actif (CA :3181.8DA/kg). Pour un horizon vert, en 2050, en Algérie, la politique d'encouragement de la production et de la consommation locale est la meilleure et l'unique solution qui puisse exister pour résoudre les problèmes des coûts. De ce fait, l'application des biomatériaux à base des plantes locales est une excellente stratégie protégeant la santé humaine et l'environnement. Elle entre dans le cadre du développement durable et respecte les douze principes de la chimie verte avec une valeur ajoutée qui se traduit par la production des boues, biodégradables, riches en éléments nutritifs, valorisables comme engrais en agriculture.

Tableau 5. 21 : Étude économique du prétraitement des lixiviats.

Coûts du procédé de la coagulation					
Coagulant et dose	Produit DA (HT)	L'ajustement du pH (DA)	Energie électrique DA (HT)	Traitement des boues générées DA	Prétraitement de 1 m ³ du lixiviat en DA et USD ¹
CP : 1.46 kg/m³	544.64	Acide : 3600 Base : 74.11	0.3336	/	4219.08 DA 29.97 USD
CJ : 2 L/m³	63.46	Acide : 3600 Base : 74.11	0.3336	/	3737.90 DA 26.55 USD
FeCl₃: 3.4 kg/m³	9571.68	Acide : 600	0.3336	283.44	10455.45 DA 74.28 USD
Coût du procédé de l'adsorption					
Car : 10 kg	1004.4	/	5.998	/	1010.4 DA 7.18 USD
CA : 10 kg/ m³	3181.8	/	5.998	/	3187.8 DA 22.64 USD

¹ 1 USD = 140.76 DA

Conclusion

L'objectif de cette partie était d'explorer les conditions optimales à l'aide de MSR/CCFC du prétraitement des lixiviats du CET par le procédé de la biocoagulation en utilisant les cladodes du cactus sous forme solide et liquide dilué à 10%. Les réponses considérées étaient : le rendement de l'élimination de : la turbidité, la DCO et les phénols, et le volume des boues générées.

D'après l'étude statistique, Il a été établi que :

- ☀ L'ANOVA a montré des valeurs R² élevées (> 90 %) pour toutes les réponses, assurant ainsi un ajustement statistique du modèle de régression du second ordre avec les données expérimentales,

- ☀ La combinaison du MSR et du CCFC était une approche efficace et puissante pour l'optimisation du processus de biocoagulation/biofloculation pour le prétraitement du lixiviat de la décharge.

D'après l'analyse du procédé, Il a été conclu que :

- ☀ Une élimination significative de la turbidité 93.25 %, de la DCO 66.5 % et des phénols 52.95 % a été obtenu en utilisant 1.46 g/L du CP et à un pH égal à 2,

- ☀ Une dose de 2 ml/L et à pH 2 du CJ mène à des rendements de réduction de la turbidité de 93.5 %, de la DCO de 72.2 %, et des phénols de 64.48 %,

✿ Le volume des boues générées est de 197 ml et 176 mL en utilisant le CP et le CJ, respectivement.

✿ Une élimination importante des métaux lourds et des autres paramètres de pollution a été enregistrée par le CP notamment : le Fe (96.74%), le Cu (99.32 %), le Cd (46.4%), le Zn (92.9%), le Pb (56%), les ortho-phosphates (52.67%), les nitrates (98.17%), l'ammonium (91.26%) et la DBO₅ (33.33%) et les phénols (52.95%).

✿ L'analyse microbiologique a révélé la probabilité de l'activité antiseptique des cladodes du cactus où les streptocoques fécaux et les clostridiiums ont été disparus complètement après le traitement.

✿ L'étude comparative avec le FeCl₃ a permis de considérer les cladodes du cactus comme coagulant efficace et moins onéreux pour le prétraitement des lixiviats du CET.

✿ L'adsorption et la neutralisation de charge ainsi que l'adsorption et le pontage inter particulaire sont les deux mécanismes prédominants dans le prétraitement des lixiviats.

✿ Bien que le traitement des lixiviats a permis une élimination significative de la DCO mais il n'a pas encore atteint les limites recommandées. Cependant la biosorption a été proposé comme un procédé vert complémentaire, où elle a pu retenir la DCO de 92 %, en utilisant la poudre de la caroube.

✿ Le système Coagulation/floculation/décantation/adsorption a éliminé complètement les coliformes totaux, streptocoques fécaux, E. Coli et Clostridium.

✿ Finalement les paramètres de pollution caractérisant l'effluent traité répondent aux normes exigées, le rendant de très bonne qualité physicochimique et bactériologique avec un coût de traitement moins onéreux.

PARTIE III : TRAITEMENT DES EAUX USEES DE LA STATION D'EPURATION PAR BIOCOAGULATION/BIOFLOCCULATION

Introduction

Le troisième rejet exploré est un effluent réel issu de la station d'épuration des eaux usées municipales urbaine. La coagulation est une des plus importantes opérations dans les stations du traitement des eaux usées, tant par ses enjeux économiques que techniques. En effet, c'est l'opération la plus chère du procédé de traitement. Si le coagulant est sous-dosé, la clarification est défectueuse ; s'il est surdosé, la clarification est tout aussi défectueuse et ceci de façon quasiment irréversible. On perd ainsi à la fois de l'eau et du réactif qui coûte cher. Le dosage du coagulant est donc un enjeu essentiel pour l'élimination de la matière colloïdale en suspension. Il nécessite la mesure de nombreux paramètres, qui eux-mêmes dépendent des propriétés physicochimiques de l'eau traitée. Or ces propriétés varient en amplitude et en fréquence en fonction des événements naturels qui peuvent être plus ou moins prévisibles tels que les pluies, l'érosion des sols, ...etc.

Cette partie du manuscrit est consacré à l'étude du traitement des eaux usées de la station d'épuration de Ferjioua (Ain el bidha Ahriche) par le procédé de la biocoagulation /biofloculation en utilisant les cladodes du cactus comme biocoagulant (à l'état solide et liquide). Les principaux objectifs de cette section consistent ; à évaluer l'efficacité de notre biomatériau autant que coagulant, à l'identification des paramètres contrôlant le niveau du traitement et la détermination de leur optimum, et enfin à essayer d'identifier les mécanismes mis en jeu lors de la réduction de la pollution. La méthodologie des surfaces de réponse en appliquant la conception composite à face centrale (CCFC) est utilisée pour la modélisation et l'optimisation des paramètres clés du phénomène. Une comparaison avec le chlorure ferrique ($FeCl_3$) doyen des coagulants synthétiques conventionnels le plus populaire a été faite afin d'apprécier la performance des cladodes du figuier de barbarie.



Figure 5. 35 : Facteurs et réponses choisies.

Deux facteurs indépendants ont été choisis à savoir ; le dosage du biocoagulant et le pH qui sont les paramètres qui influencent considérablement la turbidité du surnageant (TUR (%)) et la demande chimique en oxygène (DCO (%)) (figure (5.35)).

5.13 Potentialité du traitement des eaux usées de la STEP par les cladodes du cactus

Une étude expérimentale préliminaire a servi à examiner l'effet de la dose du biocoagulant et le pH, à comparer l'efficacité des cladodes du cactus sous ses deux états liquide et solide avec deux coagulants conventionnels à savoir le FeCl_3 et le Al_2SO_4 . Ceci dans le but de déterminer les facteurs les plus critiques et leur région d'intérêt,

La capacité du traitement de quatre coagulants a été évaluée pour 1 L des eaux usées de la STEP à l'aide de l'appareil de jar test, à pH initial de l'effluent de 7.6 en faisant varier les doses des coagulants comme suit :

- FeCl_3 : [5-200] mg.L^{-1} ,
- Al_2SO_4 : [5-150] mg.L^{-1} ,
- Cactus poudre (CP) : [5-200] mg.L^{-1} ,
- Le jus de cactus dilué à 10 % (CJ) : [2.5-15] ml.L^{-1} .

Les résultats obtenus sont représentés sur la Figure (5.36).

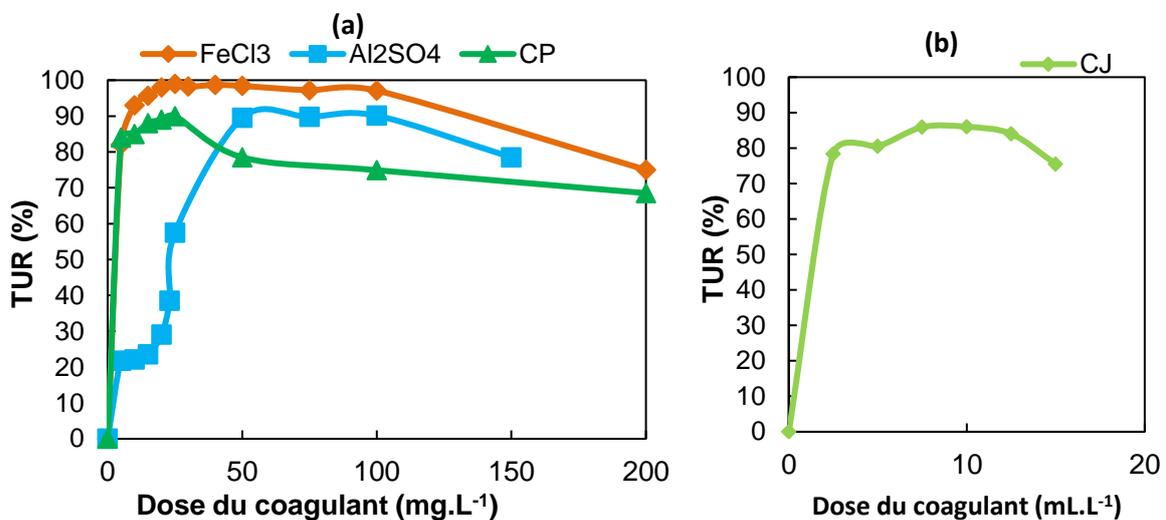


Figure 5. 36 : Effet de la dose des coagulants sur le rendement d'élimination de la turbidité.

Conditions : pH = 7.6, T = 14° C, TUR₀ = 45 NTU.

D'après la figure (5.36) on peut remarquer clairement que notre coagulant naturel a une performance comparable à celle des coagulants chimiques. Avec une dose de 25 mg.L^{-1} mg/L et 7.5 ml.L^{-1} pour les cladodes du cactus poudre (CP) et liquide (CJ), 50 mg.L^{-1} pour

Al_2SO_4 , et 25 mg.L^{-1} pour le FeCl_3 , le rendement de réduction de la turbidité atteint les 90 %, 85.9 %, 89.5 % et 99 %, respectivement.

Cette étude préliminaire nous a permis de déterminer l'espace expérimental de la conception de la matrice du plan CCFC. Notre choix s'est donc fixé sur les intervalles suivants :

- ✿ [CP] : $[10 - 40] \text{ mg.L}^{-1}$, pH $[2 - 12]$.
- ✿ [CJ] : $[0.4 - 10] \text{ mL.L}^{-1}$, pH $[2 - 12]$.
- ✿ [FeCl_3] : $[10 - 30] \text{ mg.L}^{-1}$, pH : $[5 - 8]$.

NB: L'analyse statistique et du procédé en utilisant le FeCl_3 est en **annexe O**

5.14 Modélisation du procédé de biocoagulation des eaux usées de la STEP par le CP

La modélisation de la biocoagulation/biofloculation en utilisant le CP pour déterminer sa capacité d'élimination de la charge polluante en termes de turbidité et de DCO est effectuée par la MSR/CCFC.

NB: lors des tests expérimentaux, le volume des boues produites est faible, donc cette réponse n'est pas considérée dans cette section.

L'objectif de cette modélisation est de :

- Avoir les modèles mathématiques de la biocoagulation/biofloculation,
- Déterminer les facteurs les plus influents et leur interactions (pH et dose),
- Optimisation du procédé avec comme réponse les rendements d'élimination de la turbidité et la DCO.

5.14.1 Définition du domaine d'étude du traitement des eaux usées

Le tableau (5.22) représente les variables en termes codés et réels, avec l'expression du passage de la valeur codée à la valeur réelle.

Tableau 5. 22 : domaine expérimental du traitement des eaux usées par le CP.

Variables	Niveau et valeurs			X actuel ↔ X codé
	-1	0	+1	
A : [CP] (mg/L)	10	25	40	$A = ([\text{CP}] - 25) / 15$
B : pH	2	7	12	$B = (\text{pH} - 7) / 5$

5.14.2 Conception du plan CCFC et développement des modèles du traitement des eaux usées par le CP

Afin de décrire et de déterminer la relation entre les facteurs affectant les réponses de sortie du traitement par la biocoagulation/biofloculation des eaux usées de la STEP de Ferdjioua, la matrice présentée dans le tableau (5.23) a été réalisée.

Tableau 5. 23 : Matrice de la conception (CCFC) du traitement des eaux usées par le CP.

Essai	A	B	TUR (%)		DCO (%)	
			Expérimentale	prédite	Expérimentale	prédite
1	-1	-1	36.5	35.42	18.50	19.36
2	1	-1	45.0	42.64	21.50	21.92
3	-1	1	90.27	89.66	78	72.32
4	1	1	97.64	95.74	95.20	89.09
5	-1	0	76.11	77.79	49.50	54.31
6	1	0	80.20	84.45	58.30	63.97
7	0	-1	41.50	44.93	38	36.71
-8	0	1	96.11	98.61	85	96.77
9	0	0	88.20	87.03	77.25	75.21
10	0	0	87.6	87.03	77.63	75.21
11	0	0	88.10	87.03	77.02	75.21
12	0	0	88.20	87.03	77.16	75.21
13	0	0	89.00	87.03	77.50	75.21

Les résultats expérimentaux ont été analysé et les réponses sont évalué sous forme d'équations polynomiales. Les modèles de régression en termes codés sont les suivants :

$$\text{TUR}(\%) = 87.03 + 3.32A + 26.83B - 5.91A^2 - 15.25B^2 - 0.28AB \quad (5.39)$$

$$\text{COD}(\%) = 75.21 + 4.83A + 30.03B - 16.07A^2 - 8.47B^2 + 3.55AB \quad (5.40)$$

Alors qu'elles peuvent être écrites en termes réels selon les équations suivantes :

$$\text{TUR}(\%) = -3.06 + 1.56[CP] + 14.01 pH - 0.02[CP]^2 - 0.61 pH^2 - 0.003[CP] pH \quad (5.41)$$

$$\text{DCO}(\%) = -27.8 + 3.56[CP] + 9.57pH - 0.07[CP]^2 - 0.34 pH^2 - 0.05[CP] pH \quad (5.42)$$

➤ Diagnostique graphique des valeurs expérimentales et valeurs prédites

L'application d'un graphique de diagnostic des valeurs prédites par rapport aux valeurs réelles des rendements de la réduction de la turbidité et de la DCO est représentée dans la figure (5.37). Les points de données sont étroitement répartis autour de la première bissectrice indiquant un bon accord entre les valeurs expérimentales et prévues des deux réponses étudiées. Les valeurs du coefficient de détermination R^2 pour la turbidité et la

DCO sont $R^2_{TUR} = 98.90 \%$ et $R^2_{DCO} = 96.0 \%$. Donc, cela nous conduit à déduire que les modèles empiriques prédits obtenus décrivent parfaitement les résultats expérimentaux.

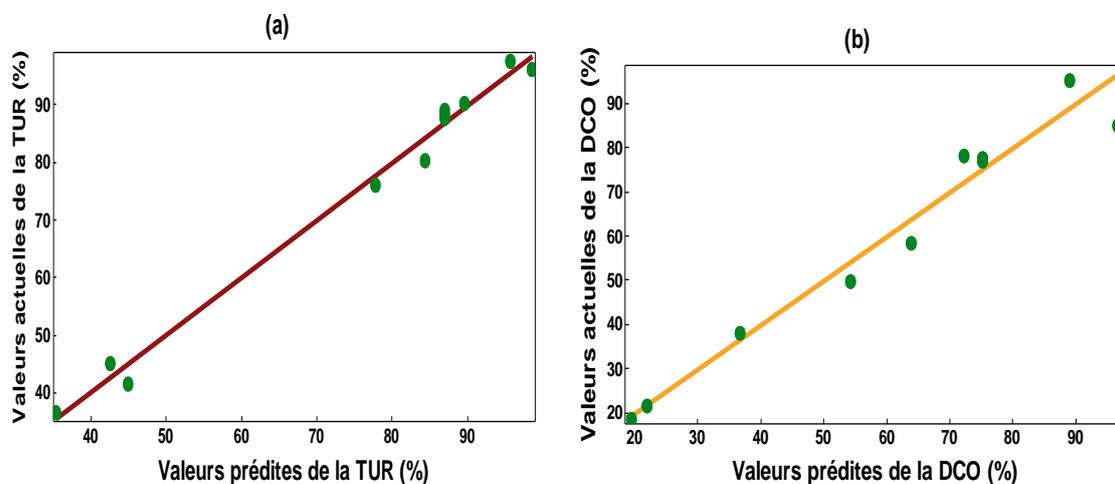


Figure 5.37 : Valeurs prédites et valeurs expérimentales des rendements de l'élimination de la turbidité (a) et la DCO (b) par le CP.

5.14.3 Analyse statistique et validation des modèles du traitement des eaux usées de la STEP par le CP

➤ **Analyse de la variance des modèles du traitement des eaux usées par le CP**

L'adéquation des modèles empiriques de la TUR (%) et la DCO (%) ont également été justifié par l'analyse de la variance (ANOVA).

Tableau 5.24 : ANOVA des modèles du traitement des eaux usées par le CP.

Réponse	Source	Sommes des carrés	DDL	Moyenne du carré	F-value	p
Rendement de l'élimination de la turbidité (%) $R^2 = 98.90 \%$, $R^2_{ajusté} = 98.20 \%$						
TUR(%)	Modèle	5474.62	5	1094.92	132.72	0.000
	Erreurs résiduelles	57.75	7	8.25		
	Total	5589.11	12			
Rendement de l'élimination de la DCO (%) $R^2 = 96.0 \%$, $R^2_{ajusté} = 93.2 \%$						
DCO (%)	Modèle	7003.36	5	1400.67	33.99	0.000
	Erreurs résiduelles	288.45	7	41.21		
	Total	7291.82	12			

Les valeurs de F égalent à :

- Pour la **TUR (%)** : **132.72**
- Pour la **DCO (%)** : **33.99**

Ces valeurs sont supérieures à $F_{crit}(5, 7, 0.05) = 3.972$ à un risque de 5 % (avec p-value = 0.000), impliquant la signification de la corrélation des deux modèles entre les variables (dosage du biocoagulant et pH) et les deux réponses considérées (TUR (%) et DCO (%)) du processus épuratoire.

Les valeurs des coefficients de corrélation ($R^2 = 0.989$ pour la TUR(%), $R^2 = 0.960$ pour la DCO (%)) sont proches de 1, assurant un ajustement plus que satisfaisant des modèles quadratiques aux données expérimentales. Ces valeurs confirment l'exactitude du modèle et indiquent que seulement **1.1 %** pour la TUR et **4%** pour la DCO, du total de la variation ne sont pas expliquées par les modèles empiriques obtenus. L'accord avec $R^2_{ajusté}$ ($R^2_{adj} = 0.982$, $R^2_{adj} = 0.932$) est raisonnable, car lorsque R^2 et $R^2_{ajusté}$ sont différents, il est possible que des termes insignifiants ont été inclus dans le modèle.

➤ Test de student

Pour déterminer la signification des coefficients de régression des facteurs, le test de Student a été engagé et les résultats sont regroupés dans le tableau (5.25). Les termes significants pour chaque réponse étudiée sont :

- ✿ Pour la TUR (%) : A [CP], B (pH), A^2 [CP]² et B^2 (pH)².
- ✿ Avec une force d'effet : $pH > pH^2 > [CP]^2 > [CP]$.
- ✿ Pour la DCO (%) : B (pH) et A^2 [CP]².
- ✿ Avec une force d'effet : $pH > [CP]^2$.

Tableau 5. 25 : Test de Student du traitement des eaux usées par le CP.

Termes	TUR (%)			DCO (%)		
	Coef	t	p	Coef	t	p
Constantes	87.03	72.97	0.000^a	75.21	28.22	0.000^a
A [CP]	3.33	2.84	0.025^a	4.83	1.81	0.108 ^b
B (pH)	26.84	22.89	0.000^a	30.03	11.46	0.000^a
A^2 [CP] ²	-5.91	-3.42	0.011^a	-16.07	-4.16	0.004^a
B^2 (pH) ²	-15.26	-8.83	0.000^a	-8.47	-2.19	0.064 ^b
A*B [CP]*pH	-0.28	-0.20	0.850^b	3.55	1.11	0.305^b

^a signifiant : si $|t_i| > 2.365$, ^b insignifiant : si $|t_i| < 2.365$.

Il convient de mentionner que la dose du biocoagulant n'a aucun effet sur le rendement de la réduction de la DCO du point de vue statistique. Mais en réalité l'ajout du coagulant joue un rôle très important dans le processus de coagulation/floculation.

D'après cette analyse statistique les modèles des rendements de la réduction de la turbidité et de la DCO s'écrivent alors en terme codés :

$$\text{TUR}(\%) = 87.03 + 3.33A + 26.84B - 5.91A^2 - 15.26B^2 \quad (5.43)$$

$$R^2 = 98.95 \%, R^2_{\text{aj}} = 98.43 \%$$

$$\text{COD}(\%) = 75.21 + 30.03B - 16.07A^2 \quad (5.44)$$

$$R^2 = 92.64 \%, R^2_{\text{aj}} = 90.18 \%$$

Et en termes actuels :

$$\text{TUR}(\%) = -2.40 + 1.53[\text{CP}] + 13.91\text{pH} - 0.26[\text{CP}]^2 - 0.61\text{pH}^2 \quad (5.45)$$

$$\text{DCO}(\%) = -30.9 + 4.61[\text{CP}] + 6.007\text{pH} - 0.085[\text{CP}]^2 \quad (5.46)$$

5.14.4 Optimisation multi-objective du traitement des eaux usées par le CP

A l'aide de la fonction « Response Optimizer » du Logiciel Minitab 17, et pour des objectifs combinés en une fonction de désirabilité globale; une maximisation de la TUR (%) et de la DCO (%), les niveaux des facteurs optimaux ainsi que les réponses optimales ont été déterminés et présentés dans la figure (5.38).

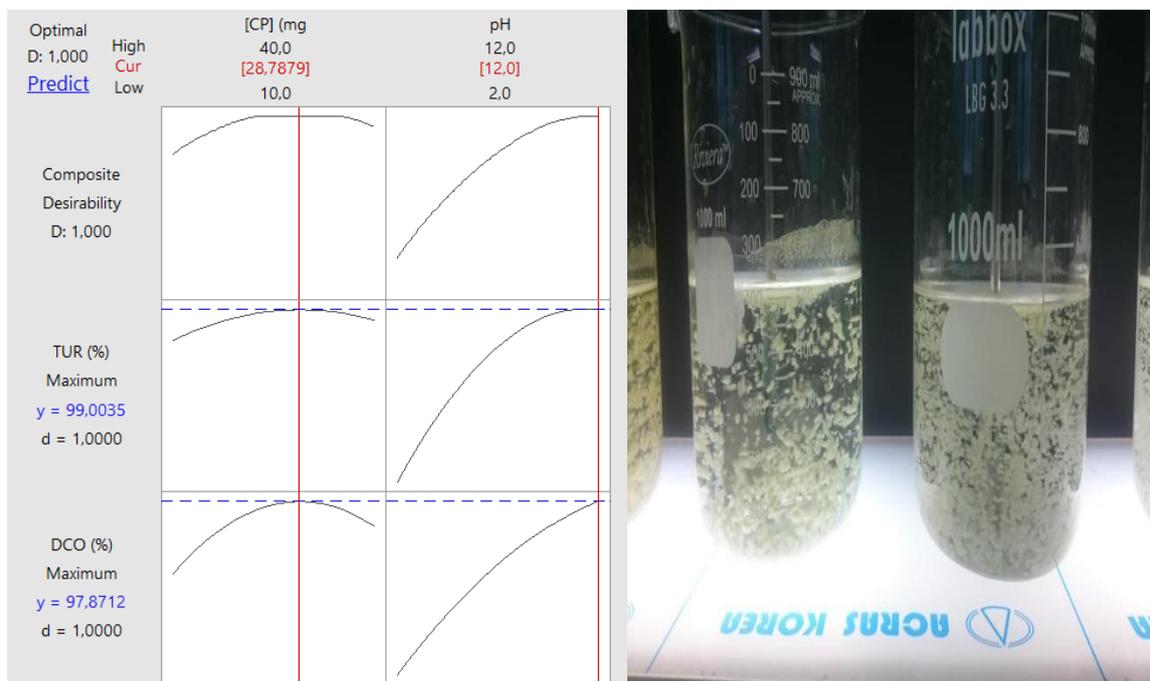


Figure 5. 38 : Optimisation numérique multi-objective du traitement des eaux de la STEP par le CP.

Comme le montre cette figure, lors de l'optimisation, une solution unique a été trouvée et les conditions optimales obtenues sont une dose de biocoagulant = 28.78 mg/L et un pH = 12 pour atteindre des valeurs prédites de 99% et 97.87% pour la TUR et la DCO respectivement. La désirabilité est égale à 1 pour le cas idéal, et zéro lorsque les réponses sont en dehors de leurs limites acceptables. La désirabilité individuelle des deux réponses est égale à 1.

La figure (5.39) montre que les conditions optimales des deux réponses peuvent également être identifiées en superposant leurs contours dans un tracé excessif dont la zone optimale est clairement observée dans la zone vierge.

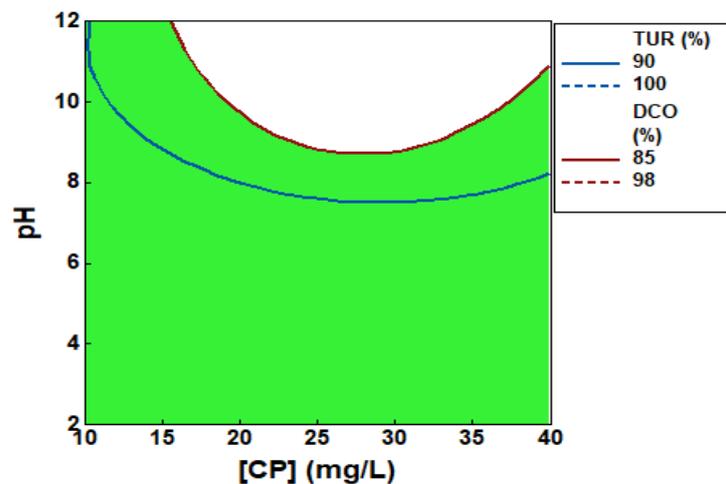


Figure 5. 39 : Superposotion graphique multi-objective du traitement des eaux usées par le CP.

➤ Test de confirmation des conditions optimales du traitement des eaux de la STEP par le CP

Des essais de confirmation avec les conditions optimales ont été effectués et les réponses correspondantes ont été mesurés, les résultats obtenus sont représentés sur le tableau (5.26)

Tableau 5. 26 : Test de confirmation du traitement des eaux usées de la STEP par le CP.

	pH	[CP] mg.L ⁻¹	Valeurs prédites	Valeurs expérimentales	e
TUR (%)	12	28.78	99.00	98.33 (45 → 0.75 NTU)	0.67
DCO (%)			97.87	96.55 (602 → 20.77 mg/L(O₂))	1.32

Il apparaît clairement que les erreurs estimées pour les deux réponses sont acceptables.

L'obtention des conditions optimales pour une élimination maximale de la turbidité et de la DCO est l'objectif crucial de cette étude. Pour un fonctionnement idéal de la STEP, il est

plus judicieux de choisir des conditions reflétant les caractéristiques de l'effluent notamment le pH, ceci pour éviter un dysfonctionnement du système de traitement de la STEP, vu que le pH optimal obtenu numériquement est un pH très basique pH= 12. Il est à noter aussi qu'au cours du traitement le pH n'a pas changé, donc avoir un rejet final avec un pH proche de la neutralité est l'idéal car ce dernier sera déversé dans le milieu naturel et dans le cas contraire, il ne sera que défavorable pour la faune et flore. Donc, nous avons opté pour une optimisation multi-objective où la valeur du pH sera fixée par expérimentateur entre 7, 8 et 9. La fonction « Response Optimize » du logiciel Minitab 17 nous a fournis les résultats énumérés dans le tableau (5.27).

Tableau 5. 27 : Optimisation numérique multi-objective du traitement des eaux de STEP par le CP.

pH	[CP] mg.L ⁻¹	DCO (mg O ₂ /L)		Turbidité (NTU)	
		R (%)	DCO _{finale}	TUR (%)	Tur _{finale}
7	27.57	75.57	147.07	87.43	5.65
8	27.6	81.36	112.21	92.17	3.52
9	27.87	86.48	81.39	95.72	1.92
12	28.78	97.87	20.77	99	0.75

En comparant les valeurs finales de la turbidité et la DCO issues de l'optimisation numérique aux valeurs des normes des rejets de la STEP (DCO = 130 mg/L (O₂)), nous pouvons dire que l'effluent à la fin du traitement est de qualité physico-chimique satisfaisante.

5.15 Modélisation du procédé de coagulation des eaux usées de la STEP par le CJ

La modélisation de la biocoagulation/biofloculation en utilisant le CJ pour déterminer sa capacité d'élimination de la charge polluante en termes de turbidité et de DCO est effectuée par la MSR/CCFC.

5.15.1 Détermination de l'espace expérimental de l'étude

D'après l'étude préliminaire nous pouvons déterminer l'espace expérimental suivant :

Tableau 5. 28 : Espace expérimental du traitement des eaux usées de la STEP par le CJ

Variables	Niveau et valeurs			X actuel ↔ X codé
	-1	0	+1	
A : [CJ] (mL.L ⁻¹)	0.4	5.2	10	A = ([CJ] - 5.2) / 4.8
B : pH	2	7	12	B = (pH - 7) / 5

5.15.2 Conception de la matrice et développement des modèles du traitement des eaux usées de la STEP par le CJ

La conception de la matrice expérimentale et le pourcentage de réduction de la turbidité et de la DCO du traitement des eaux usées de Ferdjioua par les cladodes du cactus sous forme liquide dilué à 10 % sont présentés dans le tableau (5.29). Selon la matrice de conception présentée, 13 essais de Jar test doivent être réalisés.

Tableau 5. 29 : Matrice de la conception expérimentale du traitement des eaux usées par le CJ.

Essai	A	B	TUR (%)		DCO (%)	
			Expérimentale	prédite	Expérimentale	prédite
1	-1	-1	52.30	53.34	27.75	32.92
2	1	-1	30.50	30.14	45.20	45.83
3	-1	1	92.46	91.21	67.50	69.33
4	1	1	97.50	94.85	75.25	72.55
5	-1	0	63.12	63.34	61.25	54.24
6	1	0	50.55	53.56	60.25	62.30
7	0	-1	48.64	47.97	54.20	48.39
8	0	1	95.36	99.26	79.10	79.95
9	0	0	65.34	64.67	66.40	67.29
10	0	0	65.34	64.67	66.01	67.29
11	0	0	65.34	64.67	66.01	67.29
12	0	0	65.30	64.67	66.30	67.29
13	0	0	65.30	64.67	66.79	67.29

Nous avons obtenu les équations quadratiques en termes codés suivantes :

$$\text{TUR}(\%) = 64.67 - 4.88A + 25.64B - 6.23A^2 + 8.93B^2 + 6.17AB \quad (5.47)$$

$$\text{COD}(\%) = 67.29 - 4.03A + 15.78B - 9.01A^2 - 3.11B^2 - 2.42AB \quad (5.48)$$

En termes réels :

$$\text{TUR}(\%) = 54.45 - 0.16[\text{CJ}] - 1.33\text{pH} - 0.27[\text{CJ}]^2 + 0.36\text{pH}^2 + 0.28[\text{CJ}]\text{pH} \quad (5.49)$$

$$\text{DCO}(\%) = 20.46 + 5.62[\text{CJ}] + 5.43\text{pH} - 0.39[\text{CJ}]^2 - 0.12\text{pH}^2 - 0.10[\text{CJ}]\text{pH} \quad (5.50)$$

➤ Diagnostique graphique des valeurs expérimentales et valeurs prédites

La figure (5.40) représente les graphiques des résultats expérimentaux obtenus par rapport aux résultats prédits. Les points de données correspondant aux treize expériences (expérimentales et prédites) sont très proches de la première bissectrice indiquant un très bon ajustement entre les résultats simulés et expérimentaux avec les données avec des

coefficients de corrélation $R^2= 0.99$ et $R^2= 0.93$ pour la turbidité et la DCO, respectivement.

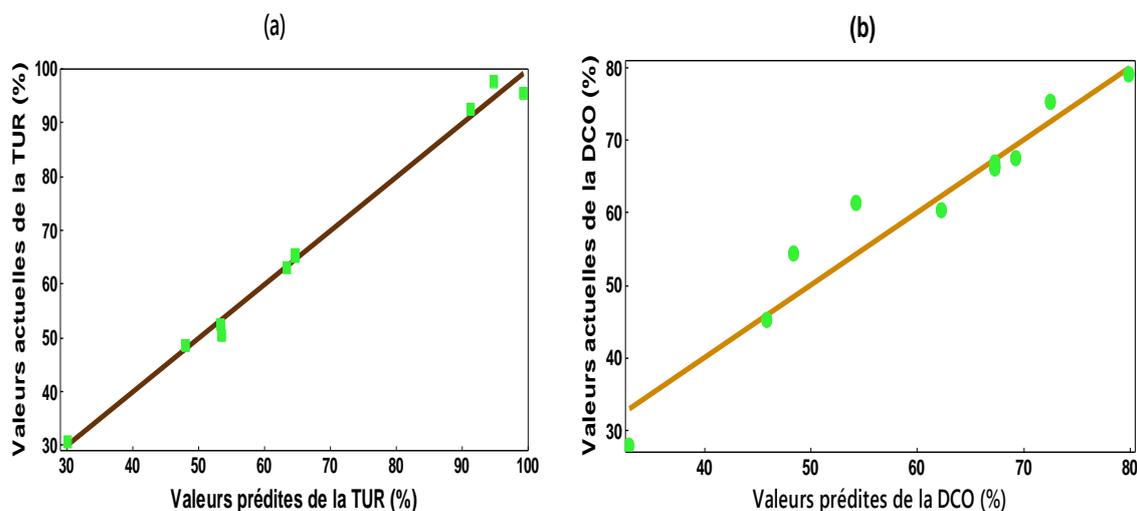


Figure 5. 40 : Valeurs expérimentales vs prédites de la TUR (a) et de la DCO (b).

➤ **Analyse de la variance des modèles du traitement des eaux usées par le CJ.**

A partir de la table ANOVA, les deux modèles de régression empiriques sont hautement significatifs.

Tableau 5. 30 : ANOVA des modèles quadratiques du traitement des eaux usées par le CJ.

Réponses	Source	Sommes des carrés	DDL	Moyenne du carré	F	p
Rendement de l'élimination de la turbidité (%) $R^2 = 99.19 \%$, $R^2_{ajusté} = 98.62 \%$						
TUR(%)	Modèle	4516.28	5	903.26	172.57	0.000
	Erreurs résiduelles	36.64	7	5.23		
	Manque d'ajustement	36.64	3	12.21	25442.51	0.000
	Total	4552.92	12			
Rendement de l'élimination de la DCO (%) $R^2 = 93.80 \%$, $R^2_{ajusté} = 89.36 \%$						
DCO (%)	Modèle	1978.83	5	395.77	21.17	0.000
	Erreurs résiduelles	130.89	7	18.70		
	Manque d'ajustement	130.47	3	130.47	415.90	0.000
	Total	2109.72	12			

* Pour la Tur (%) : $F_{modèle}=172.57$ supérieur à $F_{tabulé} (F_{5,7}) = 3,972$, avec $P_{modèle} = 0.000$.

* Pour la DCO (%) : $F_{modèle} = 21.17$ supérieur à $F_{tabulé} (F_{5,7}) = 3.972$, avec $P_{modèle} = 0.000$.

Cela signifie que les modèles de réponses acquis sont validés d'un point de vue statistique, et constituent un bon prédicateur des données expérimentales. De plus, les valeurs de R^2 sont de **0.992** et **0.938** pour la TUR (%) et la DCO (%), respectivement, proches de 1 justifiant une excellente corrélation entre les variables indépendantes.

➤ Test de Student

Pour la vérification et la confirmation de la signification de chacun des coefficients, on utilise le test de student et les valeurs de p pour un taux de confiance de 95 %.

Tableau 5. 31 : Test de student pour le traitement des eaux usées par le CJ.

Termes	Tur (%)			DCO (%)		
	Coef	t	p	Coef	t	p
Constantes	64.67	68.01	0.000 ^a	67.29	37.48	0.000 ^a
A [CJ]	-4.88	-5.23	0.001^a	4.03	2.28	0.056 ^b
B (pH)	25.64	27.43	0.000^a	15.78	8.94	0.000^a
A²	-6.23	-4.52	0.003^a	-9.01	-3.46	0.010^a
B²	8.93	6.48	0.000^a	-3.11	-1.20	0.270 ^b
A*B	6.71	5.86	0.001^a	-2.43	-1.12	0.299 ^b

^a signifiant : si $|t_i| > 2.365$, ^b insignifiant : si $|t_i| < 2.365$.

D'après le tableau (5.31), nous pouvons déduire que les termes significatifs dans les deux modèles empiriques sont :

☀ Pour la TUR (%) : **A [CJ], B pH, A² [CJ]², B² pH² et A*B ([CJ]*pH).**

Avec une force d'effet : $\text{pH} > \text{pH}^2 > [\text{CJ}] * \text{pH} > [\text{CJ}] > [\text{CJ}]^2$.

☀ Pour la DCO (%) : **B pH et A² [CJ]².**

Avec une force d'effet : $\text{pH} > [\text{CJ}]^2$.

Les résultats montrent que le pH est la variable clé la plus signifiante pour le traitement des eaux usées par le CJ.

Après l'élimination des termes non significatifs, les modèles quadratiques de la TUR (%) et de la DCO (%) en termes codés deviennent alors :

$$\text{TUR}(\%) = 64.67 - 4.88A + 25.64B - 6.23A^2 + 8.93B^2 + 6.17AB \quad (5. 51)$$

$$R^2 = 99.19 \%, R^2_{\text{aj}} = 98.62 \%$$

$$\text{COD}(\%) = 66.41 + 4.03 * A + 15.78 * B - 10.21 * A^2 \quad (5. 52)$$

$$R^2 = 91.41 \%, R^2_{\text{aj}} = 88.55 \%$$

Et en termes réels les équations s'écrivent comme suit :

$$\text{TUR}(\%) = 54.45 - 0.16[\text{JC}] - 1.33\text{pH} - 0.27[\text{JC}]^2 + 0.36\text{pH}^2 + 0.28[\text{JC}]\text{pH} \quad (5. 53)$$

$$\text{COD}(\%) = 27.96 + 5.45[\text{JC}] + 3.16\text{pH} - 0.44[\text{JC}]^2 \quad (5. 54)$$

5.15.3 Optimisation multi-objective du traitement des eaux usées par le CJ

L'optimisation multi-objective numérique et graphique de la TUR (%) et de la DCO (%) a été effectuée par le logiciel MINITAB 17, et illustrée dans la figure (5.41).

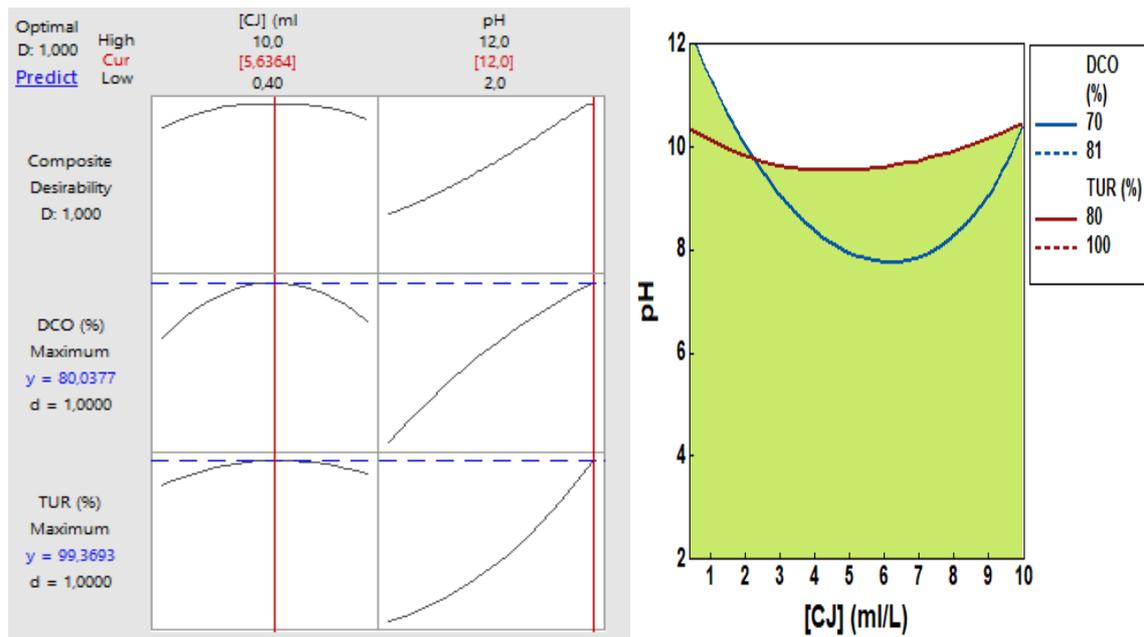


Figure 5. 41 : Optimisation numérique et Superposition graphique du traitement des eaux usées par le CJ.

En spécifiant les limites souhaitables de l’abattement de la turbidité à 99% et de la réduction de la DCO à 81 %, la condition optimale peut être visualisée graphiquement en superposant les contours pour les deux réponses dans un même graphique, comme indiqué sur la figure (5.41).

L’optimisation graphique visualise une zone blanche qui correspond aux régions des critères d’optimisation. Cette dernière montre un compromis de [80-100%] pour la turbidité et de [70-80%] pour la DCO, qui peut être atteint avec une dose de jus de cactus entre [3-10 mL.L⁻¹] et un pH entre 10 et 12.

➤ **Test de confirmation des conditions optimales du traitement des eaux usées par le CJ**

Des essais supplémentaires ont été effectués en appliquant les conditions optimales pour confirmer la validité des résultats obtenus à partir des modèles. Comme le montre le tableau (5.32).

Tableau 5. 32 : Test optimal de confirmation du traitement des eaux usées par le CJ

	pH	Dose(mL/L)	Valeurs prédites	Valeurs expérimentales	e
TUR (%)	12	5.6	99.37	98.85 (45 → 0.27 NTU)	0.52
DCO (%)			80.03	78.25 (602 → 131 mg/L(O ₂))	1.78

Les valeurs des deux réponses obtenues expérimentalement sont très proches de celles évaluées à l’aide de l’optimisation numérique. Les erreurs calculées sont acceptables ($e < 2$

%). Le traitement avec un pH de 12 et une dose de 5.6 ml/L du CJ, conduit à une DCO finale de 131 mg/L qui est aux limites de satisfaction aux normes de rejet algérien (130mg/L) du point de vue DCO. Mais ce n'est pas le cas pour le pH avec une valeur de 12 très basique, donc il est plus judicieux de revoir l'optimisation purement numérique en la considérant des valeurs pratiques, à des valeurs du pH fixée de 7, 8 et 9. La fonction « Response Optimize » du logiciel Minitab 17 nous a accordé les résultats énumérés dans le tableau (5.33).

Tableau 5. 33 : Optimisation numérique de la coagulation des eaux usées par le CJ.

pH	[CJ] mL.L ⁻¹	DCO (mg O ₂ /L)		Turbidité (NTU)	
		DCO (%)	DCO _{finale}	TUR (%)	Tur _{finale}
7	3	67.31	165.13	64.68	15.5
10	5.8	75.83	138.5	83.08	5.9
12	5.6	78.25	131	98.85	0.27

D'après le tableau (5.33) un traitement de coagulation avec un pH de 10 conduit à une DCO finale à la limite de satisfaction (138.5 mg/L) des normes de rejet algérien (130mg/L). Ainsi, en pratique, il est plus logique de considérer le pH 10 comme une valeur optimale réelle. Cela indique que l'approche MSR utilisée dans ce travail est bien appropriée pour optimiser les conditions du processus de traitement des eaux usées de la STEP de Ferdjioua.

5.16 Analyse et mécanisme du procédé du traitement des eaux usées de la STEP

Les résultats du traitement des eaux usées de STEP de Ferdjioua par le CP et CJ sont représentés par des tracés de surface tridimensionnelle déterminés par les équations de modèles de régression de la TUR (%) et la DCO (%) en fonction du pH et la dose du [CP] ou [CJ], ainsi que leurs contours bidimensionnels. Les courbes d'isoreponse montrent l'effet d'interaction entre deux variables et donnent les informations nécessaires pour fixer les conditions optimales. Ces surfaces ont été tracées par le MATLAB 2009b et représentés sur les figures (5.43) et (5.45).

Les graphiques montrent des courbes de forme monticliaires, ce qui implique que les conditions optimales pour obtenir des valeurs de réponse maximales se situent réellement dans l'espace de conception du modèle.

Les courbes de niveau illustrés dans les figures (5.43 (b, d)) et (5.45 (b, d)), montrent que l'élimination de la turbidité et la DCO augmentent lorsqu'on se déplace du bas vers le haut des graphiques c'est à dire avec l'augmentation du pH. Les graphiques 3D

des deux réponses ont la même allure avec les deux biocoagulant CP et CJ, ce qui signifie que la turbidité et la DCO s'éliminent simultanément et que leur réduction dans milieu est liée l'une à l'autre. Pour confirmer cette liaison, nous avons tracé les diagrammes de dispersion des rendements de l'élimination de la turbidité par rapport aux rendements de l'élimination de la DCO pour les deux états du coagulant : CP et CJ, figure 5.44 (a et b). D'après cette dernière, une corrélation claire entre les deux réponses est perceptible, et l'élimination optimale de la turbidité peut avoir un impact sur l'élimination de la DCO et vice versa. Ce qui confirme une concomitance de l'élimination de la turbidité et la DCO. Par conséquent, les mécanismes mis en jeu sont étroitement liés et les conditions optimales du traitement sont également les mêmes. Des études antérieures ont mentionné que les conditions optimales pour l'élimination de la turbidité sont pratiquement toujours les mêmes que celles pour l'élimination de la DCO [216].

5.16.1 Effet de l'interaction entre la dose du coagulant [CP] et le pH sur l'élimination de la turbidité et la DCO

Les figures (3.43) et (5.45) montrent que l'augmentation de la dose du coagulant (CP) fait augmenter légèrement les rendements d'abattement de la turbidité et la DCO (du fait que la dose du biocoagulant est moins significative). En effet pour un pH entre 8 et 12 et pour une dose qui varie de 15 mg.L^{-1} à 35 mg.L^{-1} du CP, le rendement de l'élimination de la turbidité est supérieur à 90%. Pour la DCO, un rendement qui dépasse les 80% a été obtenu dans l'intervalle de $[17.5-35] \text{ mg.L}^{-1}$ du CP et pour un pH compris entre 8 et 12. Pour le cas du CJ, la figure (5.45(d)) montre un rendement maximal de 80%, d'élimination de la DCO, obtenu avec une dose CJ allant de 3.5 ml.L^{-1} à 9 ml.L^{-1} , correspondant à un pH qui varie de 9 à 12.

Cependant, une augmentation de la dose du biocoagulant au-delà de la région optimale entraîne une diminution de la TUR (%) et la DCO (%). À une dose supérieure à 5.6 ml.L^{-1} du CJ, le rendement commence à diminuer à n'importe quel niveau de pH. Cela implique qu'un surdosage s'est produit dans la solution réactionnelle où il a endommagé la qualité du surnageant, faisant référence à la «re-stabilisation» des particules colloïdales, et donc les particules n'ont pas pu être bien coagulées.

L'augmentation des particules coagulantes en solution augmente l'énergie cinétique de ces dernières en faveur de la probabilité de rencontre entre elles mais au delà d'une certaine valeur optimale le coagulant forme des agrégats en solution réduisant ainsi le taux

global de coagulation. Nous avons remarqué aussi que la DCO est plus affectée par l'augmentation de la dose que la turbidité, ceci indique que le coagulant est soluble dans l'eau usée entraînant une DCO supplémentaire à l'échantillon qui réduit ainsi le rendement global du processus. Effectivement c'est ce qui explique le léger changement de la turbidité.

5.16.2 Effet du pH

À partir des graphiques 3D de la figure ((5.43) (a, c) et (5.45 (a, c))), on peut observer que l'élimination de la turbidité et de la DCO augmente avec l'augmentation du pH, et il faut noter que son effet est le plus grand que celui de la dose du coagulant.

Pour le CP : un rendement maximal de 90 % pour la TUR et 80 % pour la DCO, est atteint à des valeurs de pH variants de 8 à 12.

Pour le CJ : un rendement maximal supérieur à 90% pour la TUR et 80% pour la DCO est atteint pour des valeurs de pH variant de 10 à 12.

D'après ces résultats nous pouvons conclure que la plus grande activité de coagulation des cladodes du cactus se produit dans le milieu basique.

La caractérisation des cladodes du cactus a révélé que le $pH_{PZC} = 4.5$ et 7.1 , le titrage des fonctions de surface ont montrés qu'elles ont un caractère légèrement acide, et le spectre IR montre la présence des fonctions carboxyliques indiquant l'existence des acides faibles, en effet, Ibarra et al ont confirmé la présence de l'acide polygalacturonique [217].

A pH acide < 4.5 , la faible élimination est probablement faite par un mécanisme d'adsorption et neutralisation des charges en raison d'une attraction électrostatique entre le coagulant (CP et CJ) chargé positivement et les colloïdes chargées négativement. Aussi à ce pH les molécules actives ne peuvent pas être extraites.

A pH basique les colloïdes sont chargés négativement et le coagulant aussi a une charge négative, donc le mécanisme de la neutralisation de surface est éloigné. Les molécules actives sont principalement extraites à des pH basiques. La présence des groupes carboxyle et phénol, révélés par le spectre IR, a permis aux molécules de polymère à s'étendre en solution et à produire des boucles et queues pour favoriser le pontage des floccs, comme les autres bioflocculants : tanin et cellulose anionique.

Miller et al ont suivi du potentiel zêta qui a permis de proposer un mécanisme de réaction pour le processus. Le potentiel zêta des colloïdes et la solution du cactus est négatif et relativement constant, donc la neutralisation de la charge des colloïdes est impossible [96]. Donc nous pouvons conclure qu'à pH basique, les colloïdes et le

coagulant n'interagissent pas par neutralisation colloïdale des particules dans l'eau, mais par adsorption et pontage entre les particules.

Omar Bouaouine et al [111] ont pu démontrer expérimentalement que le pH alcalin de la coagulation/floculation (pH = 10) suggère vraiment un mécanisme d'adsorption avec pontage entre les particules par les molécules extraites, solubles dans l'eau. Pour le confirmer, ils ont réalisé une extraction à pH = 10 et la solution a été acidifiée à pH = 7 pour permettre une précipitation des molécules floculantes actives libérées. La forte propriété floculante de cet extrait a été validée par des expérimentaux et le titrage de cette solution a montré un pKa de 9.0 ± 0.6 correspondant à des groupes de phénols qui peuvent être attribués à la lignine et au tanin.

Les étapes impliquées dans ce mécanisme d'adsorption et de pontage comprennent : la dispersion du polymère dans la suspension, l'adsorption à l'interface solide-liquide suivie de la sédimentation et enfin de la collision des particules adjacentes recouvertes de polymère pour former des ponts résultant en des floccs plus grands.

Les résultats de Miller et al [96] soutiennent l'hypothèse selon laquelle le mécanisme de coagulation prédominant pour le cactus est «l'adsorption et le pontage» où les particules d'argile ne sont pas directement en contact les unes avec les autres mais sont liées à un matériau de type polymère provenant du cactus. Ceci en raison de la nature anionique et macromoléculaire de l'acide polygalacturonique déprotoné dans le coagulant et qui a été confirmé par Yin et al, Ibarra et al et Saleem et al [217–219]. Ce même acide a un caractère amphotère d'après Othmani et al [147].

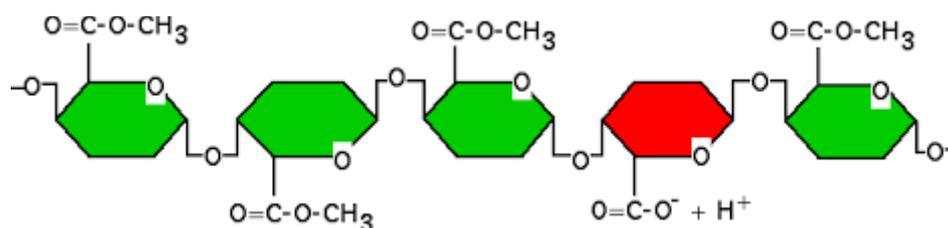


Figure 5. 42 : Formule chimique de l'acide polygalacturonique.

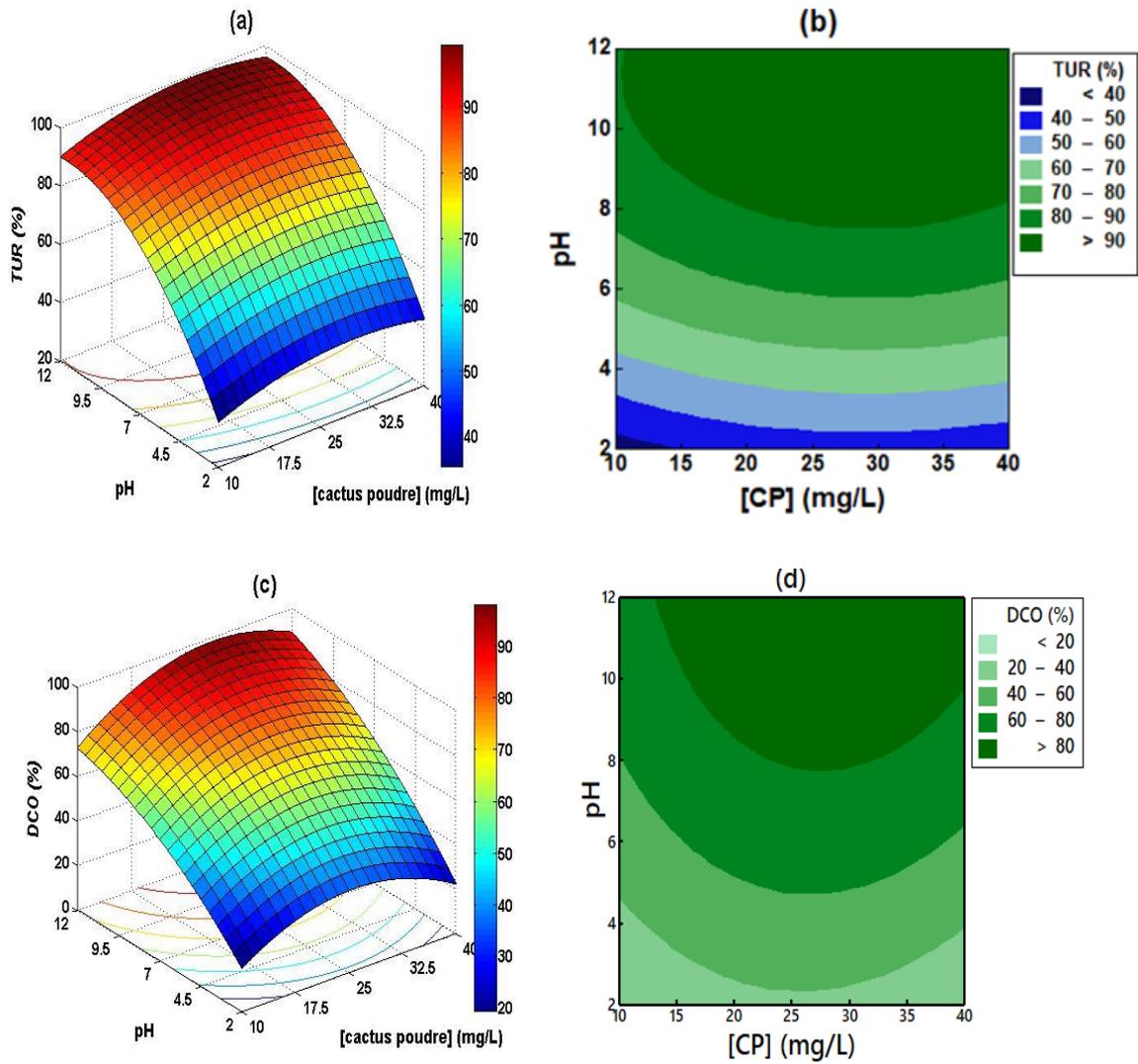


Figure 5.43 : Graphiques de surface 3D (a, c) et courbes de niveau (b, d) pour l'efficacité d'élimination de la turbidité (a, b) et l'efficacité d'élimination de la DCO (c, d) par le CP.

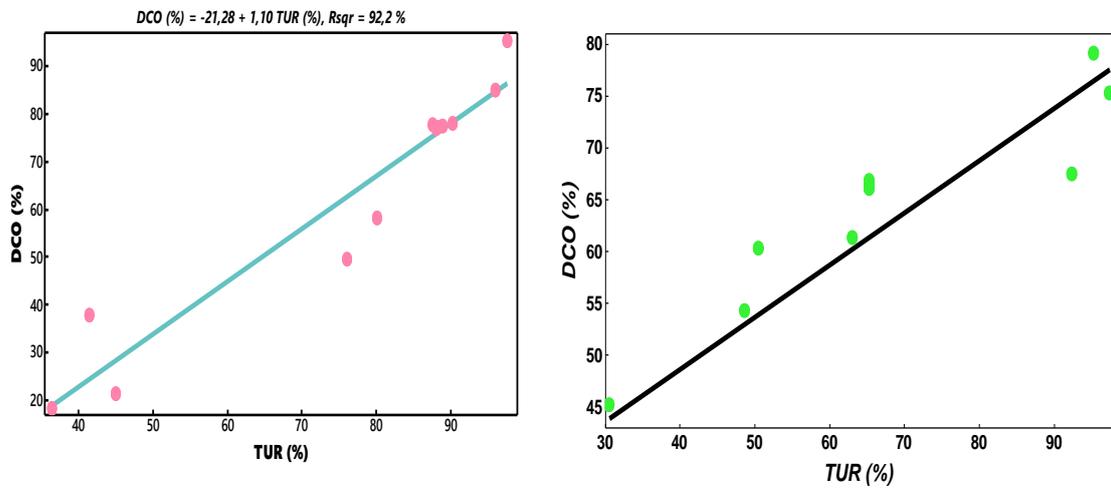


Figure 5.44 : Nuage de points de la DCO (%) par rapport à la TUR (%) : (a) en utilisant le CP, (b) en utilisant le CJ.

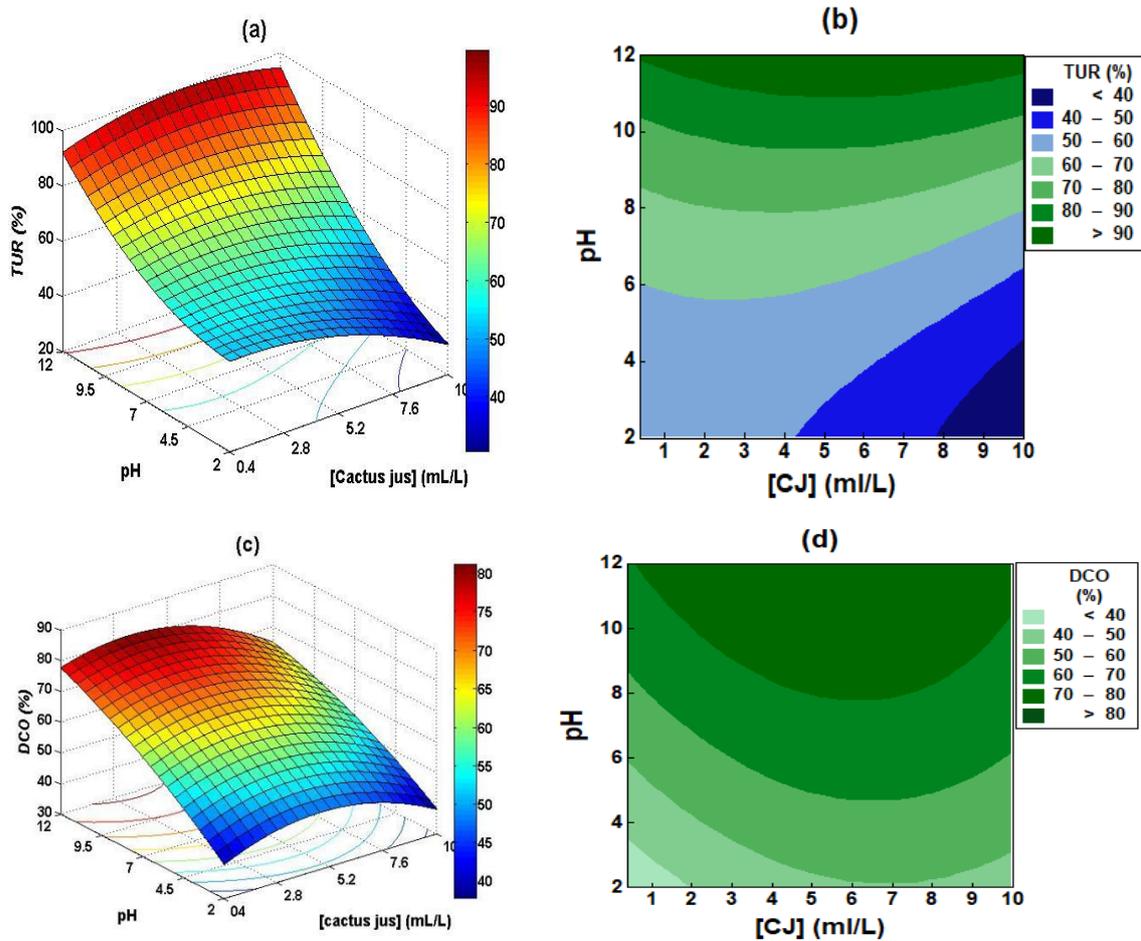


Figure 5. 45 : Graphiques de surface 3D (a, c) et courbes de niveau (b, d) pour: (a, b) l'efficacité d'élimination de la turbidité et (c, d) l'efficacité d'élimination de la DCO en utilisant le CJ.

5.17 Caractérisation des eaux usées de la STEP après le traitement par le CP, CJ et le FeCl₃

5.17.1 Elimination des paramètres de pollution

Après avoir obtenu les conditions optimales d'élimination de la turbidité et de la DCO en utilisant les trois coagulants (FeCl₃, CP et CJ). Un test d'élimination en contrôlant les autres paramètres de pollution tels que la DBO₅, le phosphate, les nitrates, l'ammonium et les matières en suspension a été réalisé pour évaluer et apprécier la capacité du traitement par les biocoagulants.

A partir de la figure (5.46), on note une baisse significative des paramètres de pollution dans les eaux usées de la STEP avec: un rendement de réduction de l'orthophosphate (PO₄²⁻) qui dépasse 80% pour atteindre une valeur finale de 0.123 mg.L⁻¹ pour le CP et 0.153 mg/L pour le CJ. L'élimination des matières en suspension a été très

forte 95 % avec une concentration résiduelle de 16 mg.L⁻¹ pour le CP et 5.2 mg.L⁻¹ pour le CJ. Les nitrites (N-NO₃⁻) ont été réduits à 0.310 mg.L⁻¹ par le CP et à 0.327 mg.L⁻¹ par le CJ (plus de 65%). Alors que l'ammonium (N-NH₄⁺), seules des traces ont été détectées à la fin du traitement 0.007 mg.L⁻¹ et 0.009 mg.L⁻¹ pour le CP et CJ, respectivement avec plus de 99% d'efficacité d'élimination. La DBO₅ a été réduit de 100 mg.L⁻¹ à 48 mg.L⁻¹ par le CP et à 45 mg.L⁻¹ par le CJ. En conclusion, la poudre de cactus et le jus de cactus dilué à 10% ont un pouvoir épuratoire et peuvent remplacer les coagulants conventionnels qui génèrent des sous produits toxiques, néfastes pour la santé humaine et l'environnement. L'étude a montré que le cactus poudre est légèrement plus performant que le cactus jus.

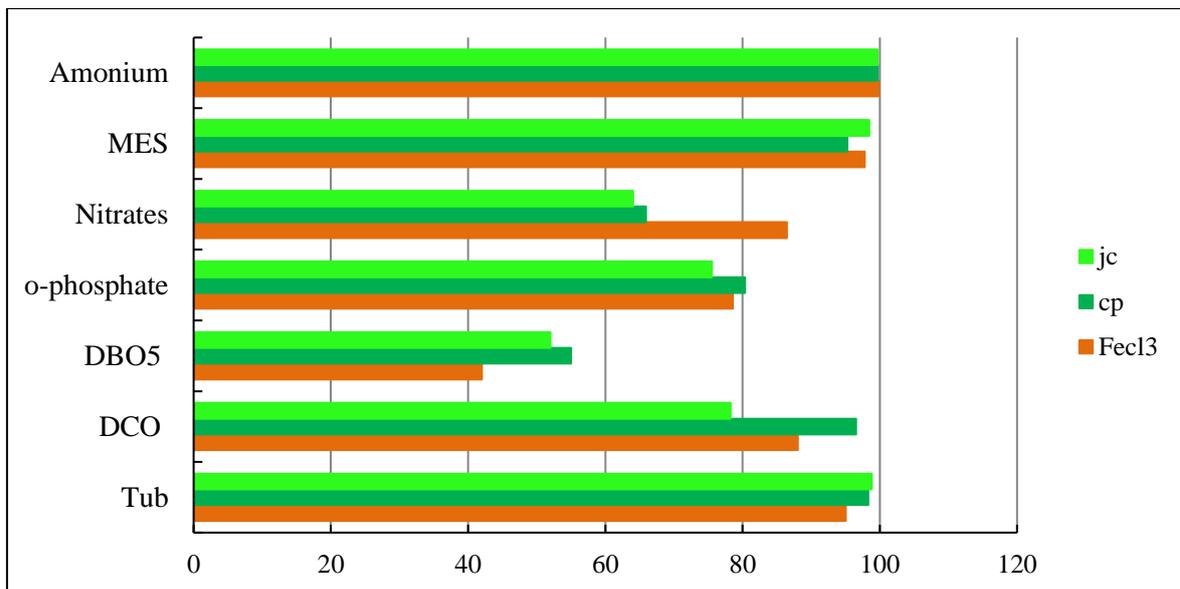


Figure 5. 46 : Caractérisation du surnageant des eaux usées après le traitement.

5.17.2 Elimination des microorganismes pathogènes

Afin d'examiner l'effet des cladodes du figuier de barbarie sur la vie microbienne dans les eaux usées et évaluer l'activité antiséptique si elle existe, une analyse bactériologique a été réalisé. Les résultats de l'identification et du dénombrement des coliformes totaux, E. Coli, des streptocoques fécaux et des clostridium dans l'effluent avant et après le traitement par coagulation avec le CP, sont représentés sur le tableau (5.35).

Il est à signaler que les eaux usées de la STEP de Ferdjioua présentent des populations très concentrées de bactérie. Le traitement proposé dans cette étude révèle une capacité de rétention des micro-organismes pathogènes au cours de la biocoagulation par les cladodes du cactus poudre et donc un pouvoir de désinfection. L'abattement microbien est de l'ordre de 100 % pour les coliformes fécaux, Escherichia coli et les Clostridium et

est de l'ordre de 91 % pour les streptocoques fécaux. Les taux d'élimination des différents types de bactéries sont déterminés et présentés dans la figure (5.47).

Le biomatériau contient un polyélectrolyte (biopolymère) et des protéines chargées négativement ou positivement qui ont fixé un nombre très remarquable de bactéries.

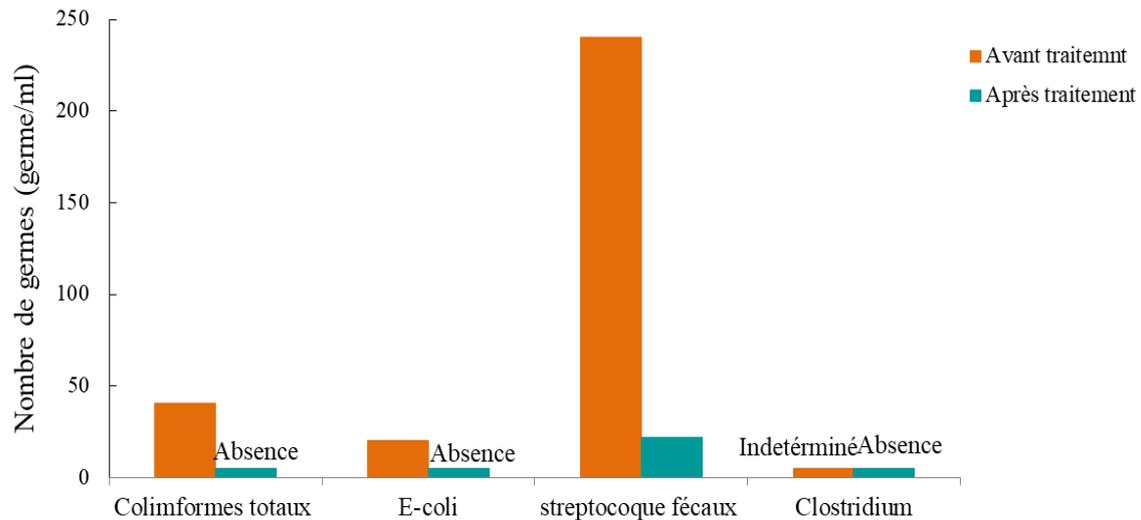
Tableau 5. 34 : Caractéristiques des eaux usées après le traitement par le FeCl₃, CP et CJ.

Paramètres de pollution	FeCl ₃		Poudre des cladodes du cactus		Mucilage des cladodes du cactus		Norme
	R (%)	Valeur finale	R (%)	Valeur finale	R(%)	Valeur finale	
pH	-	6.9	-	7.85	-	9.5	6.8-8.5
Température	-	14.8	-	14.8	-	14.8	30
Conductivité	-	2211	21.42	1541	8.21	1800	-
Turbidité	95.03	2.23	98.33	0.75	98.85	0.27	-
DCO	88.03	77.35	96.55	20.77	78.25	131	130
DBO ₅	42	58	55	45	52	48	40
MES	97.81	7.40	95.26	16	98.46	5.2	-
DCO/DBO ₅	-	2.09	-	0.46	-	2.73	< 2
O-phosphate	78.59	0.13	80.35	0.123	75.55	0.153	0.5
Nitrate	86.48	0.12	65.93	0.31	64.06	0.327	50
Ammonium	99.81	0.005	99.74	0.007	99.66	0.009	0.5
Coliforme totaux	-	-	-	Absence	-	-	< 10
E. Coli	-	-	-	Absence	-	-	< 10
Stréptocoques	-	-	-	22germe/ml	-	-	-
Colstridium	-	-	-	Absence	-	-	-

Lasquelles et al ont montré que le rôle majeur joué par ces deux composants est l'attraction électrostatique entre eux et les micro-organismes. E. Coli est chargées négativement [220] et par ailleurs, l'interaction électrostatique (adhésion forte) entre polyélectrolyte/E. Coli ou protéine/E.Coli se produit. Pour notre cas il faudra suivre le potentiel Zêta au cours du processus pour le confirmer.

Tableau 5. 35 : Caractéristiques bactériologiques des eaux usées de la STEP de Ferdjioua.

Germes recherchés NPP (germes/ml)	CT	E-coli	SF	Clostridium
Avant traitement	$4.04 \cdot 10^1$	$2.2 \cdot 10^1$	$2.4 \cdot 10^2$	Indéterminé
Après traitement	Absence	Absence	$2.2 \cdot 10^1$	Absence
Abbatement microbien (%)	100	100	91	100

**Figure 5. 47 :** Analyse bactériologique des eaux usées brutes et traitées par le CP.

En conclusion, le traitement par la biocoagulation avec les cladodes du cactus a pu éliminer presque la totalité des micro-organismes pathogènes rendant le rejet final acceptable (Vue la présence des streptocoques fécaux (91 germe/ml supérieur à 10 germes/mL (valeur de norme)).

5.17.3 Évaluation économique du procédé

D'un point de vue économique, le coût du processus de coagulation/floculation avec les biomatériaux est influencé par le coût de production du cactus et l'énergie du processus de coagulation/floculation. Une étude financière comparative a été réalisée entre la coagulation/floculation à l'aide des biomatériaux et celle avec le coagulant conventionnel (FeCl_3). Le tableau (5.36) représente une estimation approximative dans les deux cas. Il est clairement démontré que le traitement avec les coagulants chimiques est nettement supérieur à celui avec le CP pour des performances égales.

Tableau 5. 36 : Estimation des coûts du processus de coagulation / floculation.

Coûts du procédé de la coagulation					
Coagulant et dose	Produit DA (HT)	L'ajustement du pH (DA)	Energie électrique DA (HT)	Traitement des boues générées DA	Traitement de 1 m ³ des eaux usées de la STEP en DA et USD ¹
CP : 27.6 g/m³	492.54	Base : 29.29	0.3336	/	522.16 DA 3.71 USD
CJ : 5.8 L/m³	0.1624	Base : 29.29	0.3336	/	29.79 DA 0.21 USD
FeCl₃: 22 g/m³	62.27	/	0.3336	483.44	546.04 DA 3.88 USD

Conclusion

En conclusion, les cladodes du cactus présentent une performance très intéressante pour le traitement des eaux des STEP sous leurs deux formes poudre ou dilué à 10%. Ce coagulant a pu réduire la pollution à des niveaux répondant aux normes exigées, en terme de DCO, DBO₅, MES, turbidité, PO₄⁻², N NO³⁻, N-NH⁴⁺ et d'ortho-phosphates, et aussi en terme de germes pathogènes. Les conditions optimales de pH = 8 et de dose du CP de 27.6 mg.L⁻¹, a abouti à une élimination maximale de 92.17% ± 0.67 de la turbidité et 81.36 % ± 1.32 de la DCO. Tandis qu'en utilisant le CJ, un pH de 8 et une dose de 5.8 mL/L conduit à éliminer 83.08 % ± 0.52 de la turbidité et 75.83 % ± de la DCO. De plus, ce procédé bio simple supprime plus de 65 % des paramètres de pollution une fois appliqués à un effluent d'eaux usées. Une telle efficacité positionne avantageusement cette technologie parmi les solutions possibles aux problèmes liés à la performance environnementale des stations d'épuration.

L'ANOVA a montré des valeurs R² élevées des équations des modèles de régression de 0.991 et 0.938, pour la TUR (%) et la DCO (%), respectivement en utilisant le CP et 0.989 et 0.96 pour la TUR (%) et la DCO (%), respectivement en utilisant le CJ. Des valeurs de F (172.57, 21.77, 132.72 et 33.99) supérieures à celles tabulées assurant ainsi un bon ajustement statistique des modèles empiriques du second ordre avec les données expérimentales. Le dosage du coagulant et le pH initial étaient tous deux des termes significatifs pour une meilleure élimination de la turbidité. Au contraire, le dosage du coagulant n'était pas un facteur important influençant l'efficacité de l'élimination de la DCO. L'effet d'interaction entre le dosage du coagulant et le pH est négligeable.

Les expériences de vérification démontrent qu'une combinaison du MSR et du CCFC est une approche efficace et puissante pour l'optimisation du processus de coagulation/floculation pour le traitement des stations d'épuration en utilisant les cladodes du cactus comme biocoagulant qui présente une alternative appropriée aux coagulants conventionnels onéreux.

CONCLUSION GENERALE

L'objectif principale de cette thèse était d'évaluer et apprécier l'efficacité des cladodes du figuier de barbarie (cactus) comme bicoagulant/biofloculant pour le traitement de trois types de rejets, à savoir ; un rejet synthétique assimilé à un rejet réel pollué par le bleu de méthylène, un rejet réel de lixiviat issue du centre d'enfouissement technique Bougharb d'Ibn Badis (El Heria) et finalement des eaux usées de la STEP de Ferdjioua. La finalité était d'assimiler les différents mécanismes mis en jeu et d'estimer leurs interactions dans le phénomène de la biocoagulation/biofloculation.

La caractérisation des biomatériaux naturels (cladodes du figuier de barbarie et la poudre de la caroube) et des boues générées après le traitement par la MEB, la DRX, la FTIR et le BET nous a apporté des informations considérables sur les mécanismes complexes mis en scènes au cours du traitement. Ces biomatériaux pourraient être des biocoagulants avec les propriétés ayant une variété de charge (positive ou négative), cette dernière leur permet de se lier aux particules chargées dans le milieu réactionnel. De plus, le caractère adsorbant leur a facilité l'élimination des particules en suspension et colloïdales par le sous-processus de biosorption. Les groupes fonctionnels des biomatériaux identifiés par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier tels que les liaisons C=O, COO⁻, C≡N, C-H, C-O-C, -OH, N-H ont indiqué la présence des polysaccharides, des acides carboxyliques, des protéines, des polyphénols (tannins).

Ils suggèrent la possibilité de la formation de plusieurs interactions lors du traitement soit par échange d'ions, liaison hydrogène ou les forces de Van der Waals. Les motifs des diffractogrammes DRX des deux biocoagulants indiquent le caractère amorphe et cristallin avec des pics identifiants la présence des cations divalents tels que le Ca⁺², Mg⁺² qui peuvent être impliqués dans le processus de la biocoagulation en tant qu'électrolytes naturels. La morphologie de la poudre des cladodes du cactus et de la caroube montre des structures pleinement poreuses avec des surfaces spécifiques appréciables 343.03 m²/g pour la caroube et 108.65 m²/g pour le CP, ce qui augmente la probabilité de la sorption des particules polluantes. Les composés phénoliques ont une capacité forte d'intervenir à plusieurs réactions chimiques, tel que la capacité de piégeage et la réduction des radicaux libres (activité antioxydantes).

Pour le premier rejet, un rendement maximal de 50 % est obtenu avec les cladodes du figuier de barbarie comme biocoagulant, cependant un rendement de 99 % est obtenu

Conclusion Générale

avec la poudre de la caroube comme biocoagulant et la poudre des cladodes du figuier de barbarie comme biofloculant pour diminuer la suspension générée après le traitement par la poudre de la caroube.

Les modèles mathématiques du second ordre fournis par la CCFC a bien décrit l'élimination de la concentration du BM et la DCO où l'ajustement avec les données expérimentales était satisfaisant ($R^2_{[BM]} = 97.88\%$, $R^2_{DCO} = 91.75\%$). La dose du biocoagulant, le pH et les interactions : [biocoagulant]*pH et [BM]₀* [biocoagulant] ont été les facteurs les plus influant sur le procédé de la biocoagulation/biofloculation.

Dans les conditions optimales ; un pH égale à 2, une concentration initiale en BM de 40 mg/L, une dose de la caroube de 0.83 g/L et une dose de 0.64 g/L de la poudre des cladodes du cactus, les rendements d'élimination de la pollution ont atteint les 93.63% en terme de concentration du bleu de méthylène avec une valeur finale de 2.83 mg/L et 74.12% en terme de DCO initialement déterminée à 1150 mg/L pour aboutir à 297.6 mg/L qui est une valeur inférieure à la valeur limite exigée aux industries de textile : 300 mg/L.

Tandis que pour le traitement des lixiviats du CET, les rendements de l'élimination de la turbidité, la DCO, les phénols et le volume des boues générées ont été suivi. En utilisant 1.46 g/L du CP et à un pH égal à 2, et une dose de 2 ml/L du CJ et un pH de 2, un abattement significatif a été obtenu :

Pour le **CP** : la TUR : **93.25%** (de 120 jusqu'à 8.1 NTU), la DCO : **66.5%** (de 6720 à 2251.2 mg/L (O₂)), les phénols : **52.95%** (de 5.46 à 2.58 mg/L), le volume des boues : **197 mL**.

Pour le **CJ** : la TUR : **93.5%** (120→7.8 NTU), la DCO : **72.2%** (6720 →1868.16 mg/L(O₂)), les phénols : **64.48%** (5.49→1.95 g/L), le volume des boues : **176 mL**.

Pour le **FeCl₃** : la TUR(%) = **97%** (120→3.5 NTU), la DCO(%) = **79.25%** (6720→1394.4mg/L(O₂)), les phénols(%) = **36.40%** (5.49→3.42 mg/L), le volume des boues : **207.5 mL**.

Le traitement avec les matériaux naturels est bien appréciable. Cependant le volume de boues produites est beaucoup plus faible.

Une diminution des autres paramètres de pollution en utilisant le CP a été observé elle était de 79%, 91%, 98.17%, 52.67% pour les chlorures (Cl⁻), l'ammonium, les nitrates et les ortho-phosphates avec des valeurs résiduelles de : 1.51 mg/L, 0.88 mg/L, 0.03 mg/L et 0.62 mg/L, respectivement. De plus, une élimination métallique a été remarqué où les réductions ont atteint les 99.32% (59.6 à 5.77mg/L) pour le Cuivre, 92.9% (3.2 à

Conclusion Générale

0.227mg/L) pour le Zinc, 96.47% (180.19 à 6.36mg/L) pour le Fer, 56% (1 à 0.44mg/L) pour le Plomb et 46.6% (1.25 à 0.67mg/L) pour le Cadmium.

La caractérisation bactériologique avant et après traitement a révélé un autre résultat très pertinent concluant : une élimination totale des SF et des ASR, et un abattement microbien de l'ordre 87.76 % pour les CT ($1.24 \times 10^3 \rightarrow 1.52 \times 10^2$ germes/mL) et 92.10% pour les E. Coli ($3.80 \times 10^2 \rightarrow 3 \times 10^1$ germes/mL). Nous pouvons conclure avec certitude que la poudre des cladodes du figuier de barbarie a un effet antiseptique qui stimule son application autant qu'agent biocoagulant désinfectant au niveau des usines de production d'eau potables.

Une élimination importante des autres paramètres a été observé en utilisant le CJ, elle était de 59.01 % pour la DBO₅, 99.39 % pour les nitrates, 90.57 % pour l'ammonium, 36.64 % pour l'ortho-phosphates et 85.3 % pour les chlorures, avec des valeurs résiduelles de 184.46 mg/L, 0.01 mg/L, 0.95 mg/L, 0.83 mg/L et 1.08 mg/L, respectivement.

Un abaissement en pollution organique biodégradable a été démontré en utilisant le FeCl₃; 44.44 % ($450 \rightarrow 250$ mg/L(O₂)) en terme de DBO₅. Les autres paramètres de pollution ont été aussi réduits au cours du traitement, leur élimination a atteint les 96.95 % ($1.64 \rightarrow 0.05$ mg/L) pour les nitrates, 89.28 % ($10.08 \rightarrow 1.08$ mg/L) pour l'ammonium et 42.56 % ($1.31 \rightarrow 0.75$ mg/L) pour les ortho-phosphates. Cependant, une forte augmentation des chlorures a été détectée ($7.35 \rightarrow 9.28$ g/L).

Un système hybride a été proposé comme un procédé vert complémentaire combinant les procédés de la biocoagulation/biofloculation/décantation/biosorption, dont la poudre des cladodes du cactus (CP) a été choisie comme biocoagulant/biofloculant et la Car, NDC et le CA comme biosorbants, afin de permettre le rejet direct de l'effluent dans les plans d'eau. Cette combinaison a permis d'avoir des rendements de réduction de la DCO de 92.77 %, 98.53%, 92.77%, respectivement, soit des valeurs résiduelles de 126.52 mg/L, 84 mg/L et 25.73 mg/L et une élimination totale des micro-organismes en utilisant 10 g/L de caroube pendant un temps de contact de 5 min.

L'ANOVA a montré des valeurs R² élevées (> 90 %) pour toutes les réponses étudiées, assurant ainsi un ajustement statistique des modèles de régression du second ordre avec les données expérimentales. La combinaison du MSR et du CCFC était une approche efficace et puissante pour l'optimisation du processus de biocoagulation/biofloculation pour le prétraitement du lixiviat de la décharge.

Conclusion Générale

La dernière partie de recherche concerne l'étude de modélisation du procédé de traitement des eaux usées issues de la STEP de Ferdjioua par la biocoagulation/biofloculation. Le CP en tant que biomatériau a prouvé sa capacité à retenir les solides en suspension et la DCO. La méthodologie de surface de réponse utilisant une conception composite à face centrale (CCFC) a été étudiée pour examiner l'effet du dosage du biocoagulant et du pH. Dans des conditions optimales : pH 8 et une dose de 27.6 mg/L pour le CP et à pH 10 et une dose de 5.8 mL/L pour le CJ a conduit

Pour le **CP** : TUR : **92.17%** (45 à 3.52 NTU) et DCO : **81.36%** (602 à 112.21 mg/L)

Pour le **CJ** : TUR : **83.08%** (45→5.9 NTU) et DCO : **75.83%** (602.7→138.5mg/L).

Pour le **FeCl₃**: TUR : **95%** (45→2.23 NTU) de DCO : **88.03%** (602→77.35 mg/L).

Un rendement de réduction de l'ortho-phosphate (PO_4^{2-}) qui dépasse 80% pour atteindre une valeur finale de 0.123 mg.L⁻¹ pour le CP et 0.153 mg/L pour le CJ. L'élimination des matières en suspension a été très forte 95 % avec une concentration résiduelle de 16 mg.L⁻¹ pour le CP et 5.2 mg.L⁻¹ pour le CJ. Les nitrites (N-NO_3^-) ont été réduits à 0.310 mg.L⁻¹ par le CP et à 0.327 mg.L⁻¹ par le CJ (plus de 65%). Alors que l'ammonium (N-NH_4^+), seules des traces ont été détectées à la fin du traitement 0.007 mg.L⁻¹ et 0.009 mg.L⁻¹ pour le CP et CJ, respectivement avec plus de 99% d'efficacité d'élimination. La DBO₅ a été réduit de 100 mg.L⁻¹ à 48 mg.L⁻¹ par le CP et à 45 mg.L⁻¹ par le CJ. L'étude a montré que le cactus poudre est légèrement plus performant que le cactus jus.

L'adéquation des modèles a également été justifiée par ANOVA, des valeurs de $p < 0.05$ ont été trouvées pour la régression des polynômes. Les valeurs de R^2 proche de 1 confirment la validité des modèles quadratiques. D'après la présente étude, il est évident que l'utilisation de l'approche d'optimisation statistique, MSR, a aidé à identifier les facteurs de fonctionnement les plus importants et les niveaux optimaux avec un minimum d'effort et de temps.

Un mécanisme d'adsorption et la neutralisation de charge ainsi que l'adsorption et le pontage interparticulaire par les polysaccharides, les acides carboxyliques qui servent de pont et forment des structures en forme de filet pendant le processus peut être attribué aux mécanismes mis en jeu. De plus, le rôle des protéines cationiques dans le processus de la biocoagulation ne peut être nié car elles sont constituées des groupes chargés tels que les

Conclusion Générale

acides aminés et de groupes fonctionnels qui ont le potentiel d'interaction électrostatique pour neutraliser les sites de charge sur les fragments pour produire les flocs neutres.

L'étude économique a révélé que le traitement des eaux usées et des lixiviats par les biomatériaux est trois fois moins cher que le traitement par le chlorure ferrique. L'application des biomatériaux à base des plantes locales est une excellente stratégie protégeant la santé humaine et l'environnement. Elle entre dans le cadre du développement durable et respecte les principes de la chimie verte avec une valeur ajoutée qui se traduit par la production des boues biodégradables, riches en éléments nutritifs, valorisables comme engrais en agriculture.

Cette recherche ajoute une information importante sur l'application du cactus en tant que biocoagulant : il a une forte activité coagulante/floculante dans la plage de pH [4-10]. De plus, ce procédé vert supprime plus de 65 % des paramètres de pollution une fois appliqué à un effluent. Une telle efficacité positionne avantageusement cette technologie parmi les solutions possibles aux problèmes liés à la performance environnementale des stations d'épuration. Aussi, les modèles mathématiques obtenus dans cette étude peuvent être utilisés comme corrélations pour faciliter l'application du procédé dans les stations d'épuration, permettant une maîtrise et un contrôle rigoureux du procédé au cours de la variation des caractéristiques de l'eau brute entre la nuit et le jour, entre l'hiver et l'été et aussi quand la STEP reçoit des pics de pollution c'est à dire une charge organique élevée en terme de DCO.

Enfin, D'autres études devraient être menées sur la séparation sélective des différentes classes de constituants des cladodes du figuier barbarie : Protéine, polysaccharides, tanins...etc. Afin d'identifier qualitativement et quantitativement les différents agents responsables de la biocoagulation/biofloculation.

Une attention particulière devrait être portée sur la valorisation des boues produites.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] G. Kinga, Modification of natural polymers and natural by-products for coagulation and flocculation purposes, n.d.
- [2] who and unicef, global water supply and sanitation assessment 2000 report, (2000).
- [3] M. Behboudian, R. Kerachian, K. Motlaghzadeh, S. Ashrafi, Evaluating water resources management scenarios considering the hierarchical structure of decision-makers and ecosystem services-based criteria, *Science of The Total Environment*. 751 (2021) 141759. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141759>.
- [4] Food and agricultural organization of the United Nations and United Nations water, *Progress on Water-use Efficiency - Global baseline for SDG 6 Indicator 6.4.1*, Rome, 2018.
- [5] I. Bodlund, *Coagulant protein from plant materials: potential water treatment agent*, Biotechnology, Royal Institute of Technology (KTH), 2013.
- [6] S. Hube, M. Eskafi, K.F. Hrafnkelsdóttir, B. Bjarnadóttir, M.Á. Bjarnadóttir, S. Axelsdóttir, B. Wu, Direct membrane filtration for wastewater treatment and resource recovery: A review, *Science of The Total Environment*. 710 (2020) 136375. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.136375>.
- [7] B. Wu, Membrane-based technology in greywater reclamation: A review, *Science of The Total Environment*. 656 (2019) 184–200. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.11.347>.
- [8] R.A.A. Meena, R. Yukesh Kannah, J. Sindhu, J. Ragavi, G. Kumar, M. Gunasekaran, J. Rajesh Banu, Trends and resource recovery in biological wastewater treatment system, *Bioresource Technology Reports*. 7 (2019) 100235. <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2019.100235>.
- [9] R. Hofman-Caris, J. Hofman, Limitations of Conventional Drinking Water Technologies in Pollutant Removal, in: A. Gil, L.A. Galeano, M.Á. Vicente (Eds.), *Applications of Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Drinking Water Treatment*, Springer International Publishing, Cham, 2017: pp. 21–51. https://doi.org/10.1007/698_2017_83.
- [10] S. Renou, J.G. Givaudan, S. Poulain, F. Dirassouyan, P. Moulin, Landfill leachate treatment: Review and opportunity, *Journal of Hazardous Materials*. 150 (2008) 468–493. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.09.077>.
- [11] N.A. Oladoja, Headway on natural polymeric coagulants in water and wastewater treatment operations, *Journal of Water Process Engineering*. 6 (2015) 174–192. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2015.04.004>.
- [12] T.P. Flaten, Aluminium as a risk factor in Alzheimer's disease, with emphasis on drinking water, *Brain Research Bulletin*. 55 (2001) 187–196. [https://doi.org/10.1016/S0361-9230\(01\)00459-2](https://doi.org/10.1016/S0361-9230(01)00459-2).
- [13] S. Boulaadjoul, H. Zemmouri, Z. Bendjama, N. Drouiche, A novel use of Moringa oleifera seed powder in enhancing the primary treatment of paper mill effluent, *Chemosphere*. 206 (2018) 142–149. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.04.123>.
- [14] S. Katayon, M.J.M.M. Noor, M. Asma, L.A.A. Ghani, A.M. Thamer, I. Azni, J. Ahmad, B.C. Khor, A.M. Suleyman, Effects of storage conditions of Moringa oleifera seeds on its performance in coagulation, *Bioresource Technology*. 97 (2006) 1455–1460. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.07.031>.
- [15] H. Zemmouri, M. Drouiche, A. Sayeh, H. Lounici, N. Mameri, Coagulation Flocculation Test of Keddara's Water Dam Using Chitosan and Sulfate Aluminium,

- Procedia Engineering. 33 (2012) 254–260.
<https://doi.org/10.1016/j.proeng.2012.01.1202>.
- [16] Z.Z. Abidin, N. Madehi, R. Yunus, Coagulative Behaviour of *Jatropha curcas* and its Performance in Wastewater Treatment, Environ. Prog. Sustainable Energy. 36 (2017) 1709–1718. <https://doi.org/10.1002/ep.12635>.
- [17] S. Shamsnejati, N. Chaibakhsh, A.R. Pendashteh, S. Hayeripour, Mucilaginous seed of *Ocimum basilicum* as a natural coagulant for textile wastewater treatment, Industrial Crops and Products. 69 (2015) 40–47. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.01.045>.
- [18] N.H.A. Al-Saati, E.H. Hwaidi, S.H. Jassam, Comparing cactus (*Opuntia* spp.) and alum as coagulants for water treatment at Al-Mashroo Canal: a case study, Int. J. Environ. Sci. Technol. 13 (2016) 2875–2882. <https://doi.org/10.1007/s13762-016-1114-0>.
- [19] J. Rodier, L'analyse de l'eau: eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer chimie, physico-chimie, microbiologie, biologie, interprétation des résultats, 8e éd, Dunod, Paris, 1996.
- [20] Ireland, Environmental Protection Agency, Parameters of water quality: interpretation and standards., E.P.A., Wexford, 2001.
- [21] L.M.L. Nollet, L. De Gelder, eds., Handbook of water analysis, Third edition, CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, 2013.
- [22] C.E. Boyd, Water quality: an introduction, 2. ed, Springer, Cham Heidelberg, 2015.
- [23] C.A. Brebbia, D. Prats Rico, Y. Villacampa Esteve, eds., Water pollution IX, WIT, Southampton, 2008.
- [24] D. Li, S. Liu, Water quality monitoring and management: basis, technology and case studies, Academic Press, London [England] ; San Diego, CA, 2019.
- [25] G. Bitton, Microbiology of Drinking Water: Production and Distribution, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, 2014. <https://doi.org/10.1002/9781118743942>.
- [26] H.B. Mansour, O. Boughzala, dorra Dridi, D. Barillier, L. Chekir-Ghedira, R. Mosrati, Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement, Rseau. 24 (2011) 209–238. <https://doi.org/10.7202/1006453ar>.
- [27] R.A. Pereira, M.F.R. Pereira, M.M. Alves, L. Pereira, Carbon based materials as novel redox mediators for dye wastewater biodegradation, Applied Catalysis B: Environmental. 144 (2014) 713–720. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.07.009>.
- [28] A.Y. Zahrim, C. Tizaoui, N. Hilal, Coagulation with polymers for nanofiltration pre-treatment of highly concentrated dyes: A review, Desalination. 266 (2011) 1–16. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.08.012>.
- [29] M. Erkanlı, L. Yilmaz, P.Z. Çulfaz-Emecen, U. Yetis, Brackish water recovery from reactive dyeing wastewater via ultrafiltration, Journal of Cleaner Production. 165 (2017) 1204–1214. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.07.195>.
- [30] M. Mageshkumar, R. Karthikeyan, Modelling the kinetics of coagulation process for tannery industry effluent treatment using *Moringa oleifera* seeds protein, Desalination and Water Treatment. 57 (2016) 14954–14964. <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1070294>.
- [31] B. Sarwan, B. Pare, A.D. Acharya, S.B. Jonnalagadda, Mineralization and toxicity reduction of textile dye neutral red in aqueous phase using BiOCl photocatalysis, Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology. 116 (2012) 48–55. <https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2012.07.006>.

- [32] T.K.F.S. Freitas, V.M. Oliveira, M.T.F. de Souza, H.C.L. Geraldino, V.C. Almeida, S.L. Fávaro, J.C. Garcia, Optimization of coagulation-flocculation process for treatment of industrial textile wastewater using okra (*A. esculentus*) mucilage as natural coagulant, *Industrial Crops and Products*. 76 (2015) 538–544. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.06.027>.
- [33] World Health Organization, International Program on Chemical Safety, eds., *Guidelines for drinking-water quality*, 2nd ed, World Health Organization, Geneva, 1993.
- [34] OFFICIAL JOURNAL OF THE ALGERIAN REPUBLIC N ° 26, Executive Decree N ° 06-141 of 20 Rabie El Aouel 1427 corresponding to April 19, 2006 defining the limit values for discharges of industrial liquid effluents., (n.d.).
- [35] M.A. Kamaruddin, M.S. Yusoff, L.M. Rui, A.M. Isa, M.H. Zawawi, R. Alrozi, An overview of municipal solid waste management and landfill leachate treatment: Malaysia and Asian perspectives, *Environ Sci Pollut Res*. 24 (2017) 26988–27020. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-0303-9>.
- [36] D. Kulikowska, E. Klimiuk, The effect of landfill age on municipal leachate composition, *Bioresource Technology*. 99 (2008) 5981–5985. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.10.015>.
- [37] N. Sanphoti, S. Towprayoon, P. Chairprasert, A. Nopharatana, The effects of leachate recirculation with supplemental water addition on methane production and waste decomposition in a simulated tropical landfill, *Journal of Environmental Management*. 81 (2006) 27–35. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2005.10.015>.
- [38] H. Haslina, J. NorRuwaida, M. Dewika, M. Rashid, A.H. Md Ali, M.P. Khairunnisa, M. Afiq Daniel Azmi, Landfill Leachate Treatment Methods and Its Potential for Ammonia Removal and Recovery - A Review, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng*. 1051 (2021) 012064. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/1051/1/012064>.
- [39] Z. Youcai, *Leachate Generation and Characteristics*, in: *Pollution Control Technology for Leachate from Municipal Solid Waste*, Elsevier, 2018: pp. 1–30. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-815813-5.00001-2>.
- [40] S.S. Kale, A.K. Kadam, S. Kumar, N.J. Pawar, Evaluating pollution potential of leachate from landfill site, from the Pune metropolitan city and its impact on shallow basaltic aquifers, *Environ Monit Assess*. 162 (2010) 327–346. <https://doi.org/10.1007/s10661-009-0799-7>.
- [41] S S Mayakaduwa, A R Siriwardana, S S R M D H R Wijesekara, B F A Basnayake, Meththika Vithanage, Characterization of Landfill Leachate Draining from Gohagoda Municipal Solid Waste Open Dumpsite for Dissolved Organic Carbon, Nutrients and Heavy Metals, (2012). <https://doi.org/10.13140/2.1.2418.9445>.
- [42] S.S.R.M.D.H.R. Wijesekara, S.S. Mayakaduwa, A.R. Siriwardana, N. de Silva, B.F.A. Basnayake, K. Kawamoto, M. Vithanage, Fate and transport of pollutants through a municipal solid waste landfill leachate in Sri Lanka, *Environ Earth Sci*. (2014). <https://doi.org/10.1007/s12665-014-3075-2>.
- [43] F. Kreith, G. Tchobanoglous, eds., *Handbook of solid waste management*, 2nd ed, McGraw-Hill, New York, 2002.
- [44] Q. Xu, J. Qin, J.H. Ko, Municipal solid waste landfill performance with different biogas collection practices: Biogas and leachate generations, *Journal of Cleaner Production*. 222 (2019) 446–454. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.03.083>.
- [45] A.B. dos Santos, F.J. Cervantes, J.B. van Lier, Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewaters: Perspectives for anaerobic biotechnology, *Bioresource Technology*. 98 (2007) 2369–2385. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2006.11.013>.

- [46] V.K. Gupta, I. Ali, T.A. Saleh, A. Nayak, S. Agarwal, Chemical treatment technologies for waste-water recycling—an overview, *RSC Adv.* 2 (2012) 6380. <https://doi.org/10.1039/c2ra20340e>.
- [47] A.M.A. Pintor, V.J.P. Vilar, C.M.S. Botelho, R.A.R. Boaventura, Oil and grease removal from wastewaters: Sorption treatment as an alternative to state-of-the-art technologies. A critical review, *Chemical Engineering Journal.* (2016) 229–255.
- [48] M. Carbajo, F.J. Beltrán, O. Gimeno, B. Acedo, F.J. Rivas, Ozonation of phenolic wastewaters in the presence of a perovskite type catalyst, *Applied Catalysis B: Environmental.* 74 (2007) 203–210. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2007.02.007>.
- [49] M.A. Kamaruddin, Mohd.S. Yusoff, H.A. Aziz, Y.-T. Hung, Sustainable treatment of landfill leachate, *Appl Water Sci.* 5 (2015) 113–126. <https://doi.org/10.1007/s13201-014-0177-7>.
- [50] Y. Cherni, L. Elleuch, M. Messaoud, M. Kasmi, A. Chatti, I. Trabelsi, Recent technologies for leachate treatment: a review, *Euro-Mediterr J Environ Integr.* 6 (2021) 79. <https://doi.org/10.1007/s41207-021-00286-z>.
- [51] K. Wang, L. Li, F. Tan, D. Wu, Treatment of Landfill Leachate Using Activated Sludge Technology: A Review, *Archaea.* 2018 (2018) 1–10. <https://doi.org/10.1155/2018/1039453>.
- [52] A.N. Osode, A.I. Okoh, Impact of Discharged Wastewater Final Effluent on the Physicochemical Qualities of a Receiving Watershed in a Suburban Community of the Eastern Cape Province, *Clean Soil Air Water.* 37 (2009) 938–944. <https://doi.org/10.1002/clen.200900098>.
- [53] E.M. Noth, S.K. Hammond, G.S. Biging, I.B. Tager, A spatial-temporal regression model to predict daily outdoor residential PAH concentrations in an epidemiologic study in Fresno, CA, *Atmospheric Environment.* 45 (2011) 2394–2403. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2011.02.014>.
- [54] J.N. Edokpayi, J.O. Odiyo, O.S. Durowoju, Impact of Wastewater on Surface Water Quality in Developing Countries: A Case Study of South Africa, in: H. Tutu (Ed.), *Water Quality*, InTech, 2017. <https://doi.org/10.5772/66561>.
- [55] M. Momba, A. Osode, M. Sibewu, The impact of inadequate wastewater treatment on the receiving water bodies – Case study: Buffalo City and Nkokonbe Municipalities of the Eastern Cape Province, WSA. 32 (2009). <https://doi.org/10.4314/wsa.v32i5.47854>.
- [56] G. Morrison, O. Fatoki, L. Persson, A. Ekberg, Assessment of the impact of point source pollution from the Keiskammahoek Sewage Treatment Plant on the Keiskamma River - pH, electrical conductivity, oxygen-demanding substance (COD) and nutrients, WSA. 27 (2001) 475–480. <https://doi.org/10.4314/wsa.v27i4.4960>.
- [57] H. Liu, A. Probst, B. Liao, Metal contamination of soils and crops affected by the Chenzhou lead/zinc mine spill (Hunan, China), *Science of The Total Environment.* 339 (2005) 153–166. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2004.07.030>.
- [58] O. Osulale, A. Okoh, Assessment of the Physicochemical Qualities and Prevalence of *Escherichia coli* and *Vibriosis* in the Final Effluents of Two Wastewater Treatment Plants in South Africa: Ecological and Public Health Implications, *IJERPH.* 12 (2015) 13399–13412. <https://doi.org/10.3390/ijerph121013399>.
- [59] ONA, Office National d’Assainissement, (2018).
- [60] Organisation Mondiale de la Santé (OMS), Directives OMS pour l’utilisation sans risque des eaux usées, des excreta et des eaux ménagères., (2012).
- [61] W.B. Russel, D.A. Saville, W.R. Schowalter, Colloidal dispersions, Cambridge university press, Cambridge New York Port Chester [etc.], 1991.

- [62] E.J.W. Verwey, Theory of the Stability of Lyophobic Colloids., J. Phys. Chem. 51 (1947) 631–636. <https://doi.org/10.1021/j150453a001>.
- [63] Y. Adachi, Dynamic aspects of coagulation and flocculation, Advances in Colloid and Interface Science. 56 (1995) 1–31. [https://doi.org/10.1016/0001-8686\(94\)00229-6](https://doi.org/10.1016/0001-8686(94)00229-6).
- [64] M. v. Smoluchowski, Versuch einer mathematischen Theorie der Koagulationskinetik kolloider Lösungen, Zeitschrift Für Physikalische Chemie. 92U (1918) 129–168. <https://doi.org/10.1515/zpch-1918-9209>.
- [65] T. Sugimoto, M. Kobayashi, Y. Adachi, The effect of double layer repulsion on the rate of turbulent and Brownian aggregation: experimental consideration, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 443 (2014) 418–424. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.12.002>.
- [66] Politechnika Gdańska, Wydział Chemiczny, Katedra Inżynierii Chemicznej i Procesowej, D. Chruszczyk, G. Boczkaj, Politechnika Gdańska, Wydział Chemiczny, Katedra Inżynierii Chemicznej i Procesowej, Agregacja, koagulacja i wytrącanie się asfaltenów ze strumieni procesowych – przegląd literatury, NG. 72 (2016) 294–299. <https://doi.org/10.18668/NG.2016.04.09>.
- [67] Y. Sun, S. Zhou, P.-C. Chiang, K.J. Shah, Evaluation and optimization of enhanced coagulation process: Water and energy nexus, Water-Energy Nexus. 2 (2019) 25–36. <https://doi.org/10.1016/j.wen.2020.01.001>.
- [68] A.K. Verma, R.R. Dash, P. Bhunia, A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters, Journal of Environmental Management. 93 (2012) 154–168. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2011.09.012>.
- [69] F. El-Gohary, A. Tawfik, Decolorization and COD reduction of disperse and reactive dyes wastewater using chemical-coagulation followed by sequential batch reactor (SBR) process, Desalination. 249 (2009) 1159–1164. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2009.05.010>.
- [70] S. Vishali, R. Karthikeyan, *Cactus opuntia (ficus - indica)*: an eco-friendly alternative coagulant in the treatment of paint effluent, Desalination and Water Treatment. 56 (2015) 1489–1497. <https://doi.org/10.1080/19443994.2014.945487>.
- [71] M. Sillanpää, M.C. Ncibi, A. Matilainen, M. Vepsäläinen, Removal of natural organic matter in drinking water treatment by coagulation: A comprehensive review, Chemosphere. 190 (2018) 54–71. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.09.113>.
- [72] D.J. Nozaic, S.D. Freese, P. Thompson, Longterm experience in the use of polymeric coagulants at Umgeni Water, Water Supply. 1 (2001) 43–50. <https://doi.org/10.2166/ws.2001.0006>.
- [73] S.N.A. Mohd-Salleh, N.S. Mohd-Zin, N. Othman, N.S. Mohd-Amdan, F. Mohd-Shahli, Dosage and pH optimization on stabilized landfill leachate via coagulation-flocculation process, MATEC Web Conf. 250 (2018) 06007. <https://doi.org/10.1051/mateconf/201825006007>.
- [74] C.R. Schulz, D.A. Okun, Surface water treatment for communities in developing countries, Wiley, New York, 1984.
- [75] C.-Y. Yin, Emerging usage of plant-based coagulants for water and wastewater treatment, Process Biochemistry. 45 (2010) 1437–1444. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2010.05.030>.
- [76] A. Benalia, K. Derbal, A. Khalfaoui, R. Bouchareb, A. Panico, C. Gisonni, G. Crispino, F. Pirozzi, A. Pizzi, Use of Aloe vera as an Organic Coagulant for

- Improving Drinking Water Quality, *Water*. 13 (2021) 2024. <https://doi.org/10.3390/w13152024>.
- [77] S. Ashwini Prabhakar, N. Ojha, N. Das, Application of *Aloe vera* mucilage as bioflocculant for the treatment of textile wastewater: process optimization, *Water Science and Technology*. 82 (2020) 2446–2459. <https://doi.org/10.2166/wst.2020.512>.
- [78] L.G. Torres, S.L. Carpinteyro-Urban, Use of *Prosopis laevigata* Seed Gum and *Opuntia ficus-indica* Mucilage for the Treatment of Municipal Wastewaters by Coagulation-Flocculation, *NR*. 03 (2012) 35–41. <https://doi.org/10.4236/nr.2012.32006>.
- [79] T. Pichler, K. Young, N. Alcantar, Eliminating turbidity in drinking water using the mucilage of a common cactus, *Water Supply*. 12 (2012) 179–186. <https://doi.org/10.2166/ws.2012.126>.
- [80] M.L. Fernandez, E.C.K. Lin, A. Trejo, D.J. McNamara, Prickly Pear (*Opuntia* sp.) Pectin Reverses Low Density Lipoprotein Receptor Suppression Induced by a Hypercholesterolemic Diet in Guinea Pigs, *The Journal of Nutrition*. 122 (1992) 2330–2340. <https://doi.org/10.1093/jn/122.12.2330>.
- [81] E.M. Galati, S. Pergolizzi, N. Miceli, M.T. Monforte, M.M. Tripodo, Study on the increment of the production of gastric mucus in rats treated with *Opuntia ficus indica* (L.) Mill. cladodes, *Journal of Ethnopharmacology*. 83 (2002) 229–233. [https://doi.org/10.1016/S0378-8741\(02\)00243-X](https://doi.org/10.1016/S0378-8741(02)00243-X).
- [82] M.L. Cárdenas Medellín, S.O. Serna Saldívar, J. Velazco de la Garza, [Effect of raw and cooked nopal (*Opuntia ficus indica*) ingestion on growth and profile of total cholesterol, lipoproteins, and blood glucose in rats], *Arch Latinoam Nutr*. 48 (1998) 316–323.
- [83] N. Garti, HYDROCOLLOIDS AS EMULSIFYING AGENTS FOR OIL-IN-WATER EMULSIONS, *Journal of Dispersion Science and Technology*. 20 (1999) 327–355. <https://doi.org/10.1080/01932699908943795>.
- [84] D. McGarvie, H. Parolis, The mucilage of *Opuntia ficus-indica*, *Carbohydrate Research*. 69 (1979) 171–179. [https://doi.org/10.1016/S0008-6215\(00\)85762-6](https://doi.org/10.1016/S0008-6215(00)85762-6).
- [85] P. Mane, A. Bhosle, C. Jangam, S. Mukate, Heavy metal removal from aqueous solution by *Opuntia*: a natural polyelectrolyte, (2011). <https://www.scholarsresearchlibrary.com/articles/heavy-metal-removal-from-aqueous-solution-by-opuntia-a-naturalpolyelectrolyte.pdf> (accessed November 21, 2020).
- [86] F. Bouatay, F. Mhenni, Use of the Cactus *Cladodes* Mucilage (*Opuntia Ficus Indica*) As an Eco-Friendly Flocculants: Process Development and Optimization using Stastical Analysis, *International Journal of Environmental Research*. 8 (2014). <https://doi.org/10.22059/ijer.2014.822>.
- [87] G. Vijayaraghavan, APPLICATION OF PLANT BASED COAGULANTS FOR WASTE WATER TREATMENT, (2011).
- [88] C. Sáenz, E. Sepúlveda, B. Matsuhiro, *Opuntia* spp mucilage's: a functional component with industrial perspectives, *Journal of Arid Environments*. 57 (2004) 275–290. [https://doi.org/10.1016/S0140-1963\(03\)00106-X](https://doi.org/10.1016/S0140-1963(03)00106-X).
- [89] S. Maurya, A. Daverey, Evaluation of plant-based natural coagulants for municipal wastewater treatment, *3 Biotech*. 8 (2018) 77. <https://doi.org/10.1007/s13205-018-1103-8>.
- [90] M. Swati, V.S. Govindan, Coagulation studies on natural seed extracts., *J. Indian Water Work. Assoc.* (2005) 145–151.

- [91] S. Kawamura, Effectiveness of Natural Polyelectrolytes in Water Treatment, Journal - American Water Works Association. 83 (1991) 88–91. <https://doi.org/10.1002/j.1551-8833.1991.tb07236.x>.
- [92] C.C. Dorea, Coagulant-based emergency water treatment, Desalination. 248 (2009) 83–90. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2008.05.041>.
- [93] T. Suopajarvi, H. Liimatainen, O. Hormi, J. Niinimäki, Coagulation–flocculation treatment of municipal wastewater based on anionized nanocelluloses, Chemical Engineering Journal. 231 (2013) 59–67. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.07.010>.
- [94] S.Y. Bratskaya, S. Genest, K. Petzold-Welcke, T. Heinze, S. Schwarz, Flocculation Efficiency of Novel Amphiphilic Starch Derivatives: A Comparative Study: Flocculation Efficiency of Novel Amphiphilic Starch Derivatives: ..., Macromol. Mater. Eng. 299 (2014) 722–728. <https://doi.org/10.1002/mame.201300277>.
- [95] F. Renault, B. Sancey, P.-M. Badot, G. Crini, Chitosan for coagulation/flocculation processes – An eco-friendly approach, European Polymer Journal. 45 (2009) 1337–1348. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2008.12.027>.
- [96] S.M. Miller, E.J. Fugate, V.O. Craver, J.A. Smith, J.B. Zimmerman, Toward Understanding the Efficacy and Mechanism of *Opuntia* spp. as a Natural Coagulant for Potential Application in Water Treatment, Environ. Sci. Technol. 42 (2008) 4274–4279. <https://doi.org/10.1021/es7025054>.
- [97] D. Ghernaout, Brownian Motion and Coagulation Process, AJEP. 4 (2015) 1. <https://doi.org/10.11648/j.ajeps.s.2015040501.11>.
- [98] T. Tripathy, B. Ranjan De, Flocculation : A New Way to Treat the Waste Water, Journal of Physical Sciences. (2006) 93–127.
- [99] J. Duan, J. Gregory, Coagulation by hydrolysing metal salts, Advances in Colloid and Interface Science. 100–102 (2003) 475–502. [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(02\)00067-2](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(02)00067-2).
- [100] M. Onyebuchi N., I. Michael B., D. Egoro C., T. Michael T., A STUDY ON THE EFFICACY OF BIO-COAGULANTS FOR TURBID AND WASTE WATER TREATMENT, JOURNAL OF CRITICAL REVIEWS. (2020) 1307–1315.
- [101] H.T. Nhut, N.T.Q. Hung, B.Q. Lap, L.T.N. Han, T.Q. Tri, N.H.K. Bang, N.T. Hiep, N.M. Ky, Use of Moringa oleifera seeds powder as bio-coagulants for the surface water treatment, Int. J. Environ. Sci. Technol. 18 (2021) 2173–2180. <https://doi.org/10.1007/s13762-020-02935-2>.
- [102] A. Iqbal, G. Hussain, S. Haydar, N. Zahara, Use of new local plant-based coagulants for turbid water treatment, Int. J. Environ. Sci. Technol. 16 (2019) 6167–6174. <https://doi.org/10.1007/s13762-018-1998-y>.
- [103] B. Kakoi, J.W. Kaluli, P. Ndiba, G. Thiong’o, Optimization of Maerua Decumbent bio-coagulant in paint industry wastewater treatment with response surface methodology, Journal of Cleaner Production. 164 (2017) 1124–1134. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.06.240>.
- [104] B. Tawakkoly, A. Alizadehdakhel, F. Dorosti, Evaluation of COD and turbidity removal from compost leachate wastewater using *Salvia hispanica* as a natural coagulant, Industrial Crops and Products. 137 (2019) 323–331. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.05.038>.
- [105] A. Aziz, P. Agamuthu, S. Fauziah, Removal of bisphenol A and 2,4-Di-tert-butylphenol from landfill leachate using plant-based coagulant, Waste Manag Res. 36 (2018) 975–984. <https://doi.org/10.1177/0734242X18790360>.
- [106] J. Zhang, F. Zhang, Y. Luo, H. Yang, A preliminary study on cactus as coagulant in water treatment, Process Biochemistry. 41 (2006) 730–733. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2005.08.016>.

- [107] P. Miretzky, C. Muñoz, A. Carrillo-Chávez, Experimental binding of lead to a low cost on biosorbent: Nopal (*Opuntia streptacantha*), *Bioresource Technology*. 99 (2008) 1211–1217. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.02.045>.
- [108] S.M. Miller, E.J. Fugate, V.O. Craver, J.A. Smith, J.B. Zimmerman, Toward Understanding the Efficacy and Mechanism of *Opuntia* spp. as a Natural Coagulant for Potential Application in Water Treatment, *Environ. Sci. Technol.* 42 (2008) 4274–4279. <https://doi.org/10.1021/es7025054>.
- [109] A. Ayat, S. Arris, A. Abbaz, M. Bencheikh-Lehocine, A.H. Meniai, Application of Response Surface Methodology For Modeling and Optimization of A Bio Coagulation Process (Sewage Wastewater Treatment Plant), *Environmental Management*. (2021). <https://doi.org/10.1007/s00267-020-01407-0>.
- [110] S. Arris, A. Ayat, M. Bencheikh-Lehocine, A.-H. Meniai, Removal of turbidity and chemical oxygen demand using an eco-friendly coagulant/flocculent (optimization and modelling through the response surface methodology), *DWT*. 211 (2021) 338–348. <https://doi.org/10.5004/dwt.2021.26558>.
- [111] O. Bouaouine, I. Bourven, F. Khalil, M. Baudu, Identification of functional groups of *Opuntia ficus-indica* involved in coagulation process after its active part extraction, *Environ Sci Pollut Res.* 25 (2018) 11111–11119. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-1394-7>.
- [112] M. de los A. Ortega-Ortega, N. del S. Cruz-Cansino, E. Alanís-García, L. Delgado-Olivares, J.A. Ariza-Ortega, E. Ramírez-Moreno, J. de J. Manríquez-Torres, Optimization of Ultrasound Extraction of Cactus Pear (*Opuntia ficus indica*) Seed Oil Based on Antioxidant Activity and Evaluation of Its Antimicrobial Activity, *Journal of Food Quality*. 2017 (2017) 1–9. <https://doi.org/10.1155/2017/9315360>.
- [113] W. Benabderrahmane, Etude phytochimique et pharmacologique de *Crataegus oxyacantha* L.(Rosaceae) et *Cytisus triflorus* L’Her.(Fabaceae)., Thèse de Doctorat en Science, Université Frères Mentouri Constantine, 2019.
- [114] E. Abe, S.G. Delyle, J.C. Alvarez, Extraction liquide-liquide : théorie, applications, difficultés, *Ann Toxicol Anal.* 22 (2010) 51–59. <https://doi.org/10.1051/ata/2010018>.
- [115] cdBP1 3e partie Analyse, Code de Bonnes Pratiques pour l’échantillonnage et l’analyse d’eaux usées de la Région bruxelloise, (n.d.).
- [116] S.V. Manjunath, R. Singh Baghel, M. Kumar, Antagonistic and synergistic analysis of antibiotic adsorption on *Prosopis juliflora* activated carbon in multicomponent systems, *Chemical Engineering Journal*. 381 (2020) 122713. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122713>.
- [117] H.P. Boehm, Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons, *Carbon*. 32 (1994) 759–769. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(94\)90031-0](https://doi.org/10.1016/0008-6223(94)90031-0).
- [118] M.F. Zaranyika, Atomic Absorption Spectroscopy, 2012. <https://openresearchlibrary.org/content/fb46666a-4e3f-4616-9e72-aa752716e9bb> (accessed November 22, 2021).
- [119] M. GUEYE, CARACTERISATION PAR INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER DES REACTIONS CHIMIQUES ENTRE POST-DECHARGES ET PRECURSEURS ORGANOSILICIÉS : CAS DU 3-AMINOPROPYLTRIETHOXYSILANE (APTES), Thèse de Doctorat, Université de LORRAINE, 2016.
- [120] N. Bouchaala, Etude des propriétés structurale et physico-chimique des systèmes Nd-Fe-Co, Thèse de Doctorat, Université de SFAX, 2017.

- [121] ISO 5667-1:2006, Water quality — Sampling — Part 1: Guidance on the design of sampling programmes and sampling techniques, (2006).
- [122] N. Fedala, H. Lounici, N. Drouiche, N. Mameri, M. Drouiche, RETRACTED: Physical parameters affecting coagulation of turbid water with *Opuntia ficus-indica* cactus, *Ecological Engineering*. 77 (2015) 33–36. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2015.01.007>.
- [123] K.M. Kifuani, A. Kifuani Kia Mayeko, P. Noki Vesituluta, B. Ilinga Lopaka, G. Ekoko Bakambo, B. Mbala Mavinga, J. Muswema Lunguya, Adsorption d'un colorant basique, Bleu de Méthylène, en solution aqueuse, sur un bioadsorbant issu de déchets agricoles de *Cucumeropsis mannii* Naudin, *Int. J. Bio. Chem. Sci.* 12 (2018) 558. <https://doi.org/10.4314/ijbcs.v12i1.43>.
- [124] A.B. Karim, B. Mounir, M. Hachkar, M. Bakasse, A. Yaacoubi, Élimination du colorant basique « Bleu de Méthylène » en solution aqueuse par l'argile de Safi, *Rseau*. 23 (2010) 375–388. <https://doi.org/10.7202/045099ar>.
- [125] C.A.P. Almeida, N.A. Debacher, A.J. Downs, L. Cottet, C.A.D. Mello, Removal of methylene blue from colored effluents by adsorption on montmorillonite clay, *Journal of Colloid and Interface Science*. 332 (2009) 46–53. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2008.12.012>.
- [126] P. Oulego, S. Collado, A. Laca, M. Díaz, Impact of leachate composition on the advanced oxidation treatment, *Water Research*. 88 (2016) 389–402. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.09.048>.
- [127] N.A. Zainol, F.N. Syarmimi, S.N. Zailani, N.A. Yusoff, A.A. Ghani, K.S. Ahmad Sohaimi, Cactus opuntia as coagulant in treating landfill leachate via coagulation process, *IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci.* 646 (2021) 012007. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/646/1/012007>.
- [128] A. Rabahi, D. Hauchard, S. Arris, M. Berkani, O. Achouri, A.H. Meniai, M. Bencheikh-Lehocine, Leachate effluent COD removal using electrocoagulation: a response surface methodology (RSM) optimization and modeling, *Dwt*. 114 (2018) 81–92. <https://doi.org/10.5004/dwt.2018.22318>.
- [129] B.P. Naveen, D.M. Mahapatra, T.G. Sitharam, P.V. Sivapullaiah, T.V. Ramachandra, Physico-chemical and biological characterization of urban municipal landfill leachate, *Environmental Pollution*. 220 (2017) 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.09.002>.
- [130] A. Baiju, R. Gandhimathi, S.T. Ramesh, P.V. Nidheesh, Combined heterogeneous Electro-Fenton and biological process for the treatment of stabilized landfill leachate, *Journal of Environmental Management*. 210 (2018) 328–337. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.01.019>.
- [131] S. Mukherjee, S. Mukhopadhyay, M.A. Hashim, B. Sen Gupta, Contemporary Environmental Issues of Landfill Leachate: Assessment and Remedies, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. 45 (2015) 472–590. <https://doi.org/10.1080/10643389.2013.876524>.
- [132] S.F. Tyrrel, P.B. Leeds-Harrison, K.S. Harrison, Removal of ammoniacal nitrogen from landfill leachate by irrigation onto vegetated treatment planes, *Water Research*. 36 (2002) 291–299. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(01\)00217-2](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(01)00217-2).
- [133] C. Pastore, E. Barca, G. Del Moro, C. Di Iaconi, M. Loos, H.P. Singer, G. Mascolo, Comparison of different types of landfill leachate treatments by employment of nontarget screening to identify residual refractory organics and principal component analysis, *Science of The Total Environment*. 635 (2018) 984–994. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.04.135>.

- [134] A.E. KOUASSI, K.E. AHOUSI, Y.B. KOFFI, I.K. KOUAME, N. SORO, J. BIEMI, CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DU LIXIVIAT D'UNE DECHARGE DE L'AFRIQUE DE L'OUEST: CAS DE LA DECHARGE D'AKOUEDO (ABIDJAN-CÔTE D'IVOIRE), *Larhyss Journal*. (2014) 63–74.
- [135] JOURNAL OFFICIEL DE LA REPUBLIQUE ALGERIENNE N°26. Décret exécutif N°06-141 du 20 Rabie El Aouel 1427 correspondant au 19 avril 2006 définissant les valeurs limites des rejets d'effluents liquides industriels, (n.d.).
- [136] C. Xiaoli, T. Shimaoka, C. Xianyan, G. Qiang, Z. Youcai, Characteristics and mobility of heavy metals in an MSW landfill: Implications in risk assessment and reclamation, *Journal of Hazardous Materials*. 144 (2007) 485–491. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.10.056>.
- [137] A.I. Gomes, S.G.S. Santos, T.F.C.V. Silva, R.A.R. Boaventura, V.J.P. Vilar, Treatment train for mature landfill leachates: Optimization studies, *Science of The Total Environment*. 673 (2019) 470–479. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.04.027>.
- [138] K.R. Martin, N.M. Robey, S. Ma, L.C. Powers, A. Heyes, P. Schmitt-Kopplin, W.J. Cooper, T.G. Townsend, M. Gonsior, Characterization of landfill leachate molecular composition using ultrahigh resolution mass spectrometry, *Environ. Sci.: Water Res. Technol.* 7 (2021) 1250–1266. <https://doi.org/10.1039/D1EW00020A>.
- [139] MINISTERE DES RESSOURCES EN EAU, Arrêté interministériel du 8 Safar 1433 correspondant au 2 janvier 2012 fixant les spécifications des eaux usées Épurées utilisées à des fins d'irrigation., (2012).
- [140] OMS, L'utilisation des eaux usées en agriculture et aquiculture : recommandation a visées sanitaires., (1989).
- [141] S.A. Weissman, N.G. Anderson, Design of Experiments (DoE) and Process Optimization. A Review of Recent Publications, *Org. Process Res. Dev.* 19 (2015) 1605–1633. <https://doi.org/10.1021/op500169m>.
- [142] A.L. Ahmad, S.S. Wong, T.T. Teng, A. Zuhairi, Optimization of coagulation–flocculation process for pulp and paper mill effluent by response surface methodological analysis, *Journal of Hazardous Materials*. 145 (2007) 162–168. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.11.008>.
- [143] M. Khayet, A.Y. Zahrim, N. Hilal, Modelling and optimization of coagulation of highly concentrated industrial grade leather dye by response surface methodology, *Chemical Engineering Journal*. 167 (2011) 77–83. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.11.108>.
- [144] G. Newcombe, R. Hayes, M. Drikas, Granular activated carbon: Importance of surface properties in the adsorption of naturally occurring organics, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 78 (1993) 65–71. [https://doi.org/10.1016/0927-7757\(93\)80311-2](https://doi.org/10.1016/0927-7757(93)80311-2).
- [145] G. Crini, P.-M. Badot, Traitement et épuration des eaux industrielles polluées: procédés membranaires, bioadsorption et oxydation chimique, Presses universitaires de Franche-Comté, Besançon, 2007.
- [146] Z. Belkebir, Valorisation des déchets agro-alimentaires cas des grignons d'olives, Thèse de Magister, Université M4HAMED BOUGARA, 2007.
- [147] B. Othmani, J.A.F. Gamelas, M.G. Rasteiro, M. Khadhraoui, Characterization of Two Cactus Formulation-Based Flocculants and Investigation on Their Flocculating Ability for Cationic and Anionic Dyes Removal, *Polymers*. 12 (2020) 1964. <https://doi.org/10.3390/polym12091964>.
- [148] M.A. Wahab, H. Boubakri, S. Jellali, N. Jedidi, Characterization of ammonium retention processes onto Cactus leaves fibers using FTIR, EDX and SEM analysis,

- Journal of Hazardous Materials. 241–242 (2012) 101–109. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.09.018>.
- [149] M.T.F. de Souza, E. Ambrosio, C.A. de Almeida, T.K.F. de Souza Freitas, L.B. Santos, V. de Cinque Almeida, J.C. Garcia, The use of a natural coagulant (*Opuntia ficus-indica*) in the removal for organic materials of textile effluents, *Environ Monit Assess.* 186 (2014) 5261–5271. <https://doi.org/10.1007/s10661-014-3775-9>.
- [150] M.V. Jadhav, Y.S. Mahajan, Assessment of feasibility of natural coagulants in turbidity removal and modeling of coagulation process, *Desalination and Water Treatment.* 52 (2014) 5812–5821. <https://doi.org/10.1080/19443994.2013.816875>.
- [151] F.C. Stintzing, R. Carle, Cactus stems (*Opuntia* spp.): A review on their chemistry, technology, and uses, *Mol. Nutr. Food Res.* 49 (2005) 175–194. <https://doi.org/10.1002/mnfr.200400071>.
- [152] M.E. Malainine, A. Dufresne, D. Dupeyre, M. Mahrouz, R. Vuong, M.R. Vignon, Structure and morphology of cladodes and spines of *Opuntia ficus-indica*. Cellulose extraction and characterisation, *Carbohydrate Polymers.* 51 (2003) 77–83. [https://doi.org/10.1016/S0144-8617\(02\)00157-1](https://doi.org/10.1016/S0144-8617(02)00157-1).
- [153] A.M.V. Batista, A.F. Mustafa, G.R.A. Santos, F.F.R. de Carvalho, J.C. B. Dubeux, M.A. Lira, S.B.P. Barbosa, Chemical Composition and Ruminal Dry Matter and Crude Protein Degradability of Spineless Cactus, *J Agron Crop Sci.* 189 (2003) 123–126. <https://doi.org/10.1046/j.1439-037X.2003.00008.x>.
- [154] Z. Boual, G. Pierre, C. Delattre, F. Benaoun, E. Petit, C. Gardarin, P. Michaud, M.D.O. El Hadj, Mediterranean semi-arid plant *Astragalus armatus* as a source of bioactive galactomannan, *Bioactive Carbohydrates and Dietary Fibre.* 5 (2015) 10–18. <https://doi.org/10.1016/j.bcdf.2014.11.002>.
- [155] S. Gillet, C. Blecker, M. Paquot, A. Richel, La relation structure chimique–propriétés physiques des galactomannanes extraits de la caroube, *Comptes Rendus Chimie.* 17 (2014) 386–401. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2013.09.014>.
- [156] P.V. Monje, E.J. Baran, Complex biomineralization pattern in cactaceae, *Journal of Plant Physiology.* 161 (2004) 121–123. <https://doi.org/10.1078/0176-1617-01049>.
- [157] M. Contreras-Padilla, E. Pérez-Torrero, M.I. Hernández-Urbiola, G. Hernández-Quevedo, A. del Real, E.M. Rivera-Muñoz, M.E. Rodríguez-García, Evaluation of oxalates and calcium in nopal pads (*Opuntia ficus-indica* var. *redonda*) at different maturity stages, *Journal of Food Composition and Analysis.* 24 (2011) 38–43. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2010.03.028>.
- [158] M. Contreras-Padilla, E.M. Rivera-Muñoz, E. Gutiérrez-Cortez, A.R. del López, M.E. Rodríguez-García, Characterization of crystalline structures in *Opuntia ficus-indica*, *J Biol Phys.* 41 (2015) 99–112. <https://doi.org/10.1007/s10867-014-9368-6>.
- [159] V.V. Sharygin, L.M. Zhitova, E.N. Nigmatulina, Fairchildite $K_2Ca(CO_3)_2$ in phoscorites from Phalaborwa, South Africa: the first occurrence in alkaline carbonatite complexes, *Russian Geology and Geophysics.* 52 (2011) 208–219. <https://doi.org/10.1016/j.rgg.2010.12.015>.
- [160] R.L. Frost, M.L. Weier, Thermal treatment of whewellite—a thermal analysis and Raman spectroscopic study, *Thermochimica Acta.* 409 (2004) 79–85. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(03\)00332-0](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(03)00332-0).
- [161] M. Choudhary, M.B. Ray, S. Neogi, Evaluation of the potential application of cactus (*Opuntia ficus-indica*) as a bio-coagulant for pre-treatment of oil sands process-affected water, *Separation and Purification Technology.* 209 (2019) 714–724. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.09.033>.

- [162] J.H. Adair, G.Y. Onoda, B. Finlayson, Interaction Energies in the Coagulation of Calcium Oxalate Monohydrate, *American Journal of Kidney Diseases*. 17 (1991) 396–397. [https://doi.org/10.1016/S0272-6386\(12\)80630-5](https://doi.org/10.1016/S0272-6386(12)80630-5).
- [163] J. Adair, Coagulation of Calcium Oxalate Monohydrate Suspensions, Dissertation Discovery Company, USA, 2019.
- [164] M.O. Omorogie, J.O. Babalola, E.I. Unuabonah, W. Song, J.R. Gong, Efficient chromium abstraction from aqueous solution using a low-cost biosorbent: *Nauclea diderrichii* seed biomass waste, *Journal of Saudi Chemical Society*. 20 (2016) 49–57. <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2012.09.017>.
- [165] H. KHENTOUL, Contribution à l'étude phytochimique et biologique du *Verbascum atlanticum* batt (Scrofulariacée), Thèse de Magister, UNIVERSITE CONSTANTINE 1, 2016.
- [166] V.L. Singleton, J.A. Rossi, Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagen, *American Journal of Enology and Viticulture*. (1965) 144-158.
- [167] T. Kumar, V. Jain, Appraisal of Total Phenol, Flavonoid Contents, and Antioxidant Potential of Folkloric *Lannea coromandelica* Using *In Vitro* and *In Vivo* Assays, *Scientifica*. 2015 (2015) 1–13. <https://doi.org/10.1155/2015/203679>.
- [168] G. Topçu, M. Ay, A. Bilici, C. Sarıkürkcü, M. Öztürk, A. Ulubelen, A new flavone from antioxidant extracts of *Pistacia terebinthus*, *Food Chemistry*. 103 (2007) 816–822. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2006.09.028>.
- [169] R. Re, N. Pellegrini, A. Proteggente, A. Pannala, M. Yang, C. Rice-Evans, Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay, *Free Radical Biology and Medicine*. 26 (1999) 1231–1237. [https://doi.org/10.1016/S0891-5849\(98\)00315-3](https://doi.org/10.1016/S0891-5849(98)00315-3).
- [170] A. Kaidari, Etude de l'effet de substitution du métal divalent sur les propriétés des Hydroxydes Doubles Lamellaires, Université Mouhemmed Boudiaf Oran, 2016.
- [171] A.M. Awwad, N.M. Salem, Kinetics and thermodynamics of Cd(II) biosorption onto loquat (*Eriobotrya japonica*) leaves, *Journal of Saudi Chemical Society*. 18 (2014) 486–493. <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2011.10.007>.
- [172] T. Nharingo, M.T. Zivurawa, U. Guyo, Erratum to: Exploring the use of cactus *Opuntia ficus indica* in the biocoagulation–flocculation of Pb(II) ions from wastewaters, *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 12 (2015) 3803–3803. <https://doi.org/10.1007/s13762-015-0835-9>.
- [173] A.M. Hubbe, R.K. Beck, W.G. O'Neal, Ch.Y. Sharma, Cellulosic substrates for removal of pollutants from aqueous systems a review 2 dyes, (2012) 2592–2687.
- [174] S. Arris, G. BOUTELDJA, M. MEGUELATI, Traitement des eaux chargées en chrome par adsorption sur la caroube, (2018).
- [175] M. Zarei, A. Niaei, D. Salari, A. Khataee, Application of response surface methodology for optimization of peroxi-coagulation of textile dye solution using carbon nanotube – PTFE cathode, *Journal Hazardous Materials*. 173 (2010) 544–551. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.08.120>.
- [176] W. Jiang, J.A. Joens, D.D. Dionysiou, K.E. O'Shea, Optimization of photocatalytic performance of TiO₂ coated glass microspheres using response surface methodology and the application for degradation of dimethyl phthalate, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 262 (2013) 7–13. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2013.04.008>.
- [177] A. Alinsafi, M. Khemis, M.N. Pons, J.P. Leclerc, A. Yaacoubi, A. Benhammou, A. Nejmeddine, Electro-coagulation of reactive textile dyes and textile wastewater,

- Chemical Engineering and Processing: Process Intensification. 44 (2005) 461–470. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2004.06.010>.
- [178] A. Aleboyeh, N. Daneshvar, M.B. Kasiri, Optimization of C.I. Acid Red 14 azo dye removal by electrocoagulation batch process with response surface methodology, Chemical Engineering and Processing: Process Intensification. 47 (2008) 827–832. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2007.01.033>.
- [179] S. Alila, S. Boufi, Removal of organic pollutants from water by modified cellulose fibres, Industrial Crops and Products. 30 (2009) 93–104. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2009.02.005>.
- [180] N. Chaibakhsh, N. Ahmadi, M.A. Zanjanchi, Use of *Plantago major* L. as a natural coagulant for optimized decolorization of dye-containing wastewater, Industrial Crops and Products. 61 (2014) 169–175. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.06.056>.
- [181] A.D. Barbosa, L.F. da Silva, H.M. de Paula, L.L. Romualdo, G. Sadoyama, L.S. Andrade, Combined use of coagulation (*M. oleifera*) and electrochemical techniques in the treatment of industrial paint wastewater for reuse and/or disposal, Water Research. 145 (2018) 153–161. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.08.022>.
- [182] M. Chethana, L.G. Sorokhaibam, V.M. Bhandari, S. Raja, V.V. Ranade, Green Approach to Dye Wastewater Treatment Using Biocoagulants, ACS Sustainable Chem. Eng. 4 (2016) 2495–2507. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.5b01553>.
- [183] A. Mishra, M. Bajpai, Flocculation behaviour of model textile wastewater treated with a food grade polysaccharide, Journal of Hazardous Materials. 118 (2005) 213–217. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2004.11.003>.
- [184] W. Subramonian, T.Y. Wu, S.-P. Chai, A comprehensive study on coagulant performance and floc characterization of natural *Cassia obtusifolia* seed gum in treatment of raw pulp and paper mill effluent, Industrial Crops and Products. 61 (2014) 317–324. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.06.055>.
- [185] G. Vijayaraghavan, P. Vignesh Kumar, K. Chandrakanthan, S. Selvakumar, *Acanthocereus tetragonus* an effective natural coagulant for Decolorization of synthetic dye wastewater, (n.d.).
- [186] C.-Y. Yin, Emerging usage of plant-based coagulants for water and wastewater treatment, Process Biochemistry. 45 (2010) 1437–1444. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2010.05.030>.
- [187] J. Beltrán-Heredia, J. Sánchez-Martín, A. Delgado-Regalado, Removal of Carmine Indigo Dye with *Moringa oleifera* Seed Extract, Ind. Eng. Chem. Res. 48 (2009) 6512–6520. <https://doi.org/10.1021/ie9004833>.
- [188] A. Ndabigengesere, K.S. Narasiah, B.G. Talbot, Active agents and mechanism of coagulation of turbid waters using *Moringa oleifera*, Water Research. 29 (1995) 703–710. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(94\)00161-Y](https://doi.org/10.1016/0043-1354(94)00161-Y).
- [189] K.A. Ghebremichael, K.R. Gunaratna, H. Henriksson, H. Brumer, G. Dalhammar, A simple purification and activity assay of the coagulant protein from *Moringa oleifera* seed, Water Research. 39 (2005) 2338–2344. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2005.04.012>.
- [190] S.K. Kansal, A. Kumari, Potential of *M. oleifera* for the Treatment of Water and Wastewater, Chem. Rev. 114 (2014) 4993–5010. <https://doi.org/10.1021/cr400093w>.
- [191] S. Miller, J. Janin, A.M. Lesk, C. Chothia, Interior and surface of monomeric proteins, Journal of Molecular Biology. 196 (1987) 641–656. [https://doi.org/10.1016/0022-2836\(87\)90038-6](https://doi.org/10.1016/0022-2836(87)90038-6).

- [192] H.A. Jerri, K.J. Adolfsen, L.R. McCullough, D. Velegol, S.B. Velegol, Antimicrobial Sand via Adsorption of Cationic *Moringa oleifera* Protein, *Langmuir*. 28 (2012) 2262–2268. <https://doi.org/10.1021/la2038262>.
- [193] N. Levy, S. Magdassi, Y. Bar-Or, Physico-chemical aspects in flocculation of bentonite suspensions by a cyanobacterial bioflocculant, *Water Research*. 26 (1992) 249–254. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(92\)90225-S](https://doi.org/10.1016/0043-1354(92)90225-S).
- [194] N. GAOUAR, Etude de la valeur nutritive de la caroube de différentes variétés Algériennes, UNIVERSITE ABOU BEKR BELKAID- TLEMCEEN, 2010. <http://dspace.univ-tlemcen.dz/bitstream/112/304/1/Etude-de-la-valeur-nutritive-de-la-caroube-de-differentes-varietes-Algeriennes.pdf>.
- [195] S. Deng, G. Yu, Y.P. Ting, Production of a bioflocculant by *Aspergillus parasiticus* and its application in dye removal, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 44 (2005) 179–186. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2005.06.011>.
- [196] H. Salehizadeh, S.A. Shojaosadati, Isolation and characterisation of a bioflocculant produced by *Bacillus firmus*., *Biotechnology Letters*. 24 (2002) 35–40. <https://doi.org/10.1023/A:1013853115624>.
- [197] S.S. Abu Amr, H.A. Aziz, M.J.K. Bashir, Application of response surface methodology (RSM) for optimization of semi-aerobic landfill leachate treatment using ozone, *Appl Water Sci*. 4 (2014) 231–239. <https://doi.org/10.1007/s13201-014-0156-z>.
- [198] R.L. Mason, R.F. Gunst, J.L. Hess, *Statistical design and analysis of experiments: with applications to engineering and science*, 2nd ed, J. Wiley, New York, 2003.
- [199] K. Adinarayana, P. Ellaiah, B. Srinivasulu, R. Bhavani Devi, G. Adinarayana, Response surface methodological approach to optimize the nutritional parameters for neomycin production by *Streptomyces marinensis* under solid-state fermentation, *Process Biochemistry*. 38 (2003) 1565–1572. [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(03\)00057-8](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(03)00057-8).
- [200] M.S. Yusoff, H.A. Aziz, M.F.M.A. Zamri, F. Suja', A.Z. Abdullah, N.E.A. Basri, Flocculation behavior and removal mechanisms of cross-linked *Durio zibethinus* seed starch as a natural flocculant for landfill leachate coagulation-flocculation treatment, *Waste Management*. 74 (2018) 362–372. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.01.016>.
- [201] A. Aziz, P. Agamuthu, S. Fauziah, Removal of bisphenol A and 2,4-Di-tert-butylphenol from landfill leachate using plant-based coagulant, *Waste Manag Res*. 36 (2018) 975–984. <https://doi.org/10.1177/0734242X18790360>.
- [202] H. Bakraouy, S. Souabi, K. Digua, O. Dkhissi, M. Sabar, M. Fadil, Optimization of the treatment of an anaerobic pretreated landfill leachate by a coagulation–flocculation process using experimental design methodology, *Process Safety and Environmental Protection*. 109 (2017) 621–630. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2017.04.017>.
- [203] Z. Zheng, H. Zhang, P.-J. He, L.-M. Shao, Y. Chen, L. Pang, Co-removal of phthalic acid esters with dissolved organic matter from landfill leachate by coagulation and flocculation process, *Chemosphere*. 75 (2009) 180–186. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.12.011>.
- [204] M. Ali, A. Mustafa, M. Saleem, Comparative Study between Indigenous Natural Coagulants and Alum for Microalgae Harvesting, *Arab J Sci Eng*. 44 (2019) 6453–6463. <https://doi.org/10.1007/s13369-018-3681-5>.
- [205] L. Gomes, E.P. Troiani, G.R.P. Malpass, J. Nozaki, *Opuntia ficus indica* as a polyelectrolyte source for the treatment of tannery wastewater, *Desalination and Water Treatment*. 57 (2016) 10181–10187. <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1035677>.

- [206] R.L. Whistler, J.N. BeMiller, Alkaline Degradation of Polysaccharides, in: *Advances in Carbohydrate Chemistry*, Elsevier, 1958: pp. 289–329. [https://doi.org/10.1016/S0096-5332\(08\)60359-8](https://doi.org/10.1016/S0096-5332(08)60359-8).
- [207] T. Nharingo, M.T. Zivurawa, U. Guyo, Exploring the use of cactus *Opuntia ficus indica* in the biocoagulation–flocculation of Pb(II) ions from wastewaters, *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 12 (2015) 3791–3802. <https://doi.org/10.1007/s13762-015-0815-0>.
- [208] S. Mukherjee, S. Mukhopadhyay, M.Z.B. Zafri, X. Zhan, M.A. Hashim, B. Sen Gupta, Application of guar gum for the removal of dissolved lead from wastewater, *Industrial Crops and Products*. 111 (2018) 261–269. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2017.10.022>.
- [209] C.Y. Teh, T.Y. Wu, J.C. Juan, Potential use of rice starch in coagulation–flocculation process of agro-industrial wastewater: Treatment performance and flocs characterization, *Ecological Engineering*. 71 (2014) 509–519. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2014.07.005>.
- [210] J. Wiszniewski, D. Robert, J. Surmacz-Gorska, K. Miksch, J.V. Weber, Landfill leachate treatment methods: A review, *Environ Chem Lett.* 4 (2006) 51–61. <https://doi.org/10.1007/s10311-005-0016-z>.
- [211] P. He, J. Xue, L. Shao, G. Li, D.-J. Lee, Dissolved organic matter (DOM) in recycled leachate of bioreactor landfill, *Water Research*. 40 (2006) 1465–1473. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2006.01.048>.
- [212] Z. Zheng, P.-J. He, L.-M. Shao, D.-J. Lee, Phthalic acid esters in dissolved fractions of landfill leachates, *Water Research*. 41 (2007) 4696–4702. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.06.040>.
- [213] S. Golbaz, A.J. Jafari, M. Rafiee, R.R. Kalantary, Separate and simultaneous removal of phenol, chromium, and cyanide from aqueous solution by coagulation/precipitation: Mechanisms and theory, *Chemical Engineering Journal*. 253 (2014) 251–257. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.05.074>.
- [214] N. Nouj, N. Heddadi, Y. Azougarh, N. Hafid, N. El Alem, A combined treatment of municipal solid waste landfill leachate using *Opuntia ficus-indica* cactus as coagulant and titaniferous sand as filter material, *Nanotechnol. Environ. Eng.* 6 (2021) 14. <https://doi.org/10.1007/s41204-021-00105-4>.
- [215] W. Li, T. Hua, Q. Zhou, S. Zhang, F. Li, Treatment of stabilized landfill leachate by the combined process of coagulation/flocculation and powder activated carbon adsorption, *Desalination*. 264 (2010) 56–62. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.07.004>.
- [216] L. Gomes, E.P. Troiani, G.R.P. Malpass, J. Nozaki, *Opuntia ficus indica* as a polyelectrolyte source for the treatment of tannery wastewater, *Desalination and Water Treatment*. 57 (2016) 10181–10187. <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1035677>.
- [217] D. Ibarra-Rodríguez, J. Lizardi-Mendoza, E.A. López-Maldonado, M.T. Oropeza-Guzmán, Capacity of ‘nopal’ pectin as a dual coagulant–flocculant agent for heavy metals removal, *Chemical Engineering Journal*. 323 (2017) 19–28. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.04.087>.
- [218] C.-Y. Yin, Emerging usage of plant-based coagulants for water and wastewater treatment, *Process Biochemistry*. 45 (2010) 1437–1444. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2010.05.030>.
- [219] M. Saleem, R.T. Bachmann, A contemporary review on plant-based coagulants for applications in water treatment, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 72 (2019) 281–297. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2018.12.029>.

- [220] V. Lasquellec, J. Marcq, M. Sbaï, R. Filmon, T.Q. Nguyen, F. De Nardi, M. Pontié, Nouvelle stratégie antibiofilm par dépôt LBL d'un polyelectrolyte cationique sur la membrane de dialyse anionique AN69, *Rseau*. 20 (2007) 175–183. <https://doi.org/10.7202/015811ar>.

PRODUCTION SCIENTIFIQUE

1. Landfill leachate pretreatment by biocoagulation/bioflocculation process using plant-based coagulant (optimization by response surface methodology, doi: 10.5004/dwt.2021.27584.
2. Removal of turbidity and chemical oxygen demand using an eco-friendly coagulant/flocculent (optimization and modeling through the response surface methodology), doi: 10.5004/dwt.2020.26558.
3. Application of Response Surface Methodology For Modeling and Optimization of A Bio Coagulation Process (Sewage Wastewater Treatment Plant), doi.org/10.1007/s00267-020-01407-0.
4. Landfill Leachate Pretreatment by Coagulation/Flocculation Process, Optimization by response surface methodology, doi: 978-1-6654-3290-0/21/\$31.00 ©2021 IEEE.
5. The use of alternative sustainable biomaterials for dye removal and chemical oxygen demand reduction by a bio coagulation/ bio flocculation, process Optimization through response surface methodology, September edition. Vol.7. No3. (2021) ISSN: 2437-1114 www.aljest.org.
6. Modeling and optimization of bio coagulation/bio flocculation for wastewater plant by response surface methodology analysis, Conference Paper · November 2019.



Nom et Prénom : AYAT Asma
Titre : Biomatériaux et Leurs Applications Comme
Coagulants / Floculants dans le Traitement des Eaux Usées
Thèse en vue de l'Obtention du Diplôme de Doctorat en LMD
en Génie des procédés

Résumé

Dans cette recherche, des biomatériaux notamment la poudre de la caroube, les cladodes du figuier barbarie ont été exploités pour le traitement de trois types de rejets; un rejet synthétique modèle du méthylène bleu, des eaux usées municipales prélevées de la station d'épuration de Ferjioua et des lixiviats provenant du centre d'enfouissement technique (CET) Bougharb d'Ibn Badis (El Heria) par le procédé de la coagulation/floculation. Trois objectifs ont été fixés ; évaluer la performance de ces biomatériaux, modéliser les phénomènes de l'élimination de la pollution et déterminer le mécanisme réactionnel mis en jeu. Pour cette raison, la méthodologie de surface de réponse (MRS) en utilisant le plan composite à face centrales a été employée pour établir des modèles mathématiques et optimiser les variables de fonctionnement du processus de coagulation/floculation qui sont : le dosage du biocoagulant, la dose du biofloculant, le pH initial et la concentration initiale de méthylène bleu (MB) sur le rendement des quatre réponses suivies à savoir; la turbidité (TUR (%)), la demande chimique en oxygène (DCO(%)), les phénols (Phénols(%)) et le volume des boues générées (Boues (mL)) après le traitement.

Les résultats expérimentaux ont révélé que les rendements de la réduction maximale du bleu de méthylène en terme de concentration est de 93.63 % et de DCO est de 74.12 % avec [Car]= 83 mg/L, [Cac]=64 mg/L et un pH 2 à une concentration initiale du colorant de 40 mg/L. Tandis que pour les lixiviats du CET, les cladodes du cactus ont été utilisées comme biocoagulant/biofloculants sous deux états poudre CP et liquide CJ où l'efficacité d'élimination de la turbidité, la DCO et les phénols a dépassé les 93.5 %, 72 % et 64 % respectivement pour [CP]=1.46 g/L et [CJ]=2mL/L) à pH 2, avec des volumes des boues produites de 197 mL pour le CP et 176 mL pour le CJ. Une diminution considérable de la pollution en termes d'orthophosphate, des nitrates et d'ammonium et de la pollution métallique (Fe, Cu, Zn, Pb et Cd) a été observée. Un autre résultat pertinent révélant une élimination totale des microorganismes ; des coliformes totaux, des E. Colis et des anaérobies sulfito-réductrices mettant en évidence l'activité désinfectante de l'extrait des cladodes du cactus. Un procédé hybride biocoagulation/biofloculation couplé à la biosorption permettant d'atteindre les normes de rejet direct de l'effluent dans l'environnement a été proposé. En effet, l'élimination de la DCO a atteint les 92.77 % avec une dose de 10 g/L de caroube comme biosorbant pendant un temps de contact de 5 min.

Le traitement des eaux usées municipales en utilisant les cladodes de figuier barbarie (CP (28.78 mg/L) ou CJ (5.6 mL/L) à pH 10 à conduit à éliminer plus de 98 % de la turbidité et plus de 96.55 % de la DCO.

Le mécanisme de la biocoagulation/biofloculation des biomatériaux a été étudié par un bilan de matière et des analyses physicochimiques et spectroscopiques des biomatériaux et des boues générées après le traitement par spectroscopie IR, diffraction des Rayons-X, MEB, BET, méthode de Boehm, pH_{pzc} , les indices de (méthylène bleu, phénols et iode), ont a révélé la présence des protéines, des polysaccharides, des acides carboxyliques et des polyphénols.

Mots clés : Biomatériaux, coagulation/floculation, eaux usées, Turbidité, DCO, Boues, ANOVA

Directrice de thèse : Pr Sihem ARRIS- Université Constantine 3

Année Universitaire : 2021/2022