

Les effluents de tannerie caractérisation et impact sur le milieu marin Tannery effluents characterization and impacts on the marine environment

Moulay Abdelazize Aboulhassan, Salah Souabi, Abdelrani Yaacoubi,
Nourredine Zaim and Fatima Zohra Bouthir

Volume 21, Number 4, 2008

Numéro publié dans le cadre de l'Année internationale de l'assainissement

URI: <https://id.erudit.org/iderudit/019168ar>

DOI: <https://doi.org/10.7202/019168ar>

[See table of contents](#)

Publisher(s)

Université du Québec - INRS-Eau, Terre et Environnement (INRS-ETE)

ISSN

0992-7158 (print)

1718-8598 (digital)

[Explore this journal](#)

Cite this article

Aboulhassan, M. A., Souabi, S., Yaacoubi, A., Zaim, N. & Bouthir, F. Z. (2008). Les effluents de tannerie caractérisation et impact sur le milieu marin. *Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science*, 21(4), 463–473.
<https://doi.org/10.7202/019168ar>

Article abstract

In this study, the pollution load and the impact of tannery wastewaters on the marine environment were assessed. The composition of the effluents from different fabrication steps varied considerably. Pre-tanning operations seem to be more polluting than other tanning operations, with the Chemical Oxygen Demand (COD) reaching 30 000 mg•L⁻¹. The analysis of the global effluent showed an important and variable pollution load versus time. The COD ranged from 700 to 3,400 mg•L⁻¹, and the suspended matter from 500 to 8,000 mg•L⁻¹ for an average pollution load of 114 and 358 kg•d⁻¹ respectively. Chromium concentrations ranged from 40 to 115 mg•L⁻¹, giving a daily load of 6.5 kg•d⁻¹. Sulfide concentrations varied from 65 to 160 mg•L⁻¹. The biodegradability index (DBO₅/DCO: 0.1-0.2) indicates that the effluent is not readily biodegradable. In order to assess the impact of the tannery wastewaters on the marine environment, the mussel *Mytilus galloprovincialis* and the algae *Ulva lactuca* and *Corallina officinalis* were selected as bioindicators. The results indicated high chromium contents in the species living near the point of discharge into the sea.

LES EFFLUENTS DE TANNERIE CARACTÉRISATION ET IMPACT SUR LE MILIEU MARIN

Tannery effluents characterization and impacts on the marine environment

MOULAY ABDELAZIZE ABOUHASSAN^{1*}, SALAH SOUABI¹, ABDELRAHMAN YAACOUBI², NOURREDINE ZAIM¹, FATIMA ZOHRA BOUTHIR³

¹Laboratoire de Génie de l'Eau et de l'Environnement, Faculté des Sciences et Techniques, BP 146, Mohammedia, Maroc

²Équipe Environnement et Méthodologie (LCOA), Département de chimie,
Faculté des Sciences Samlalia, BP 2390, Marrakech, Maroc

³Institut National de Recherche Halieutique, 2, rue Tiznit, Casablanca, Maroc

Reçu le 2 mai 2007, accepté le 12 mars 2008

RÉSUMÉ

Dans ce travail, nous avons caractérisé et évalué l'impact sur le milieu marin des rejets industriels de tannerie. Les résultats montrent que la qualité des eaux usées varie considérablement d'une étape de production à l'autre. Les opérations de prêtannage (travail de rivière) sont les plus polluantes avec des teneurs en DCO qui peuvent atteindre 30 000 mg/L. L'analyse des eaux usées au niveau du bassin de collecte, où s'achemine l'ensemble des effluents de l'usine, montre une charge polluante importante et variable avec le temps. La DCO fluctue entre 700 et 3 400 mg/L et les matières en suspension entre 500 et 8 000 mg/L avec des charges polluantes moyennes de 114 et 358 kg/jour respectivement. Ces eaux sont aussi chargées en chrome avec des teneurs qui se situent entre 40 et 115 mg/L, soit une charge de 6,5 kg/jour. La teneur en sulfures varie

entre 65 et 160 mg/L. En outre, l'indice de biodégradabilité (DBO5/DCO : 0.1 – 0.2) indique que ce rejet n'est pas facilement biodégradable.

L'examen des teneurs en chrome chez des espèces bioindicatrices, la moule *Mytilus galloprovincialis* et les algues *Ulva lactuca* et *Corallina officinalis*, montre l'ampleur des apports en polluants causée par ce type de rejets au niveau de la mer. Les teneurs en chrome au niveau de ces espèces à proximité de point de déversement de ces eaux usées, sont élevées comparées à d'autres points plus éloignés.

Mots clés : *eaux usées de tannerie, caractérisation, impact, milieu marin*

Article publié dans le cadre de l'Année internationale de l'assainissement

*Auteur pour correspondance :

Téléphone: 212-67-51-78-17

Télécopie : 212-23-31-53-53

Courriel : a.aboulhassan@gmail.com

ABSTRACT

In this study, the pollution load and the impact of tannery wastewaters on the marine environment were assessed. The composition of the effluents from different fabrication steps varied considerably. Pre-tanning operations seem to be more polluting than other tanning operations, with the Chemical Oxygen Demand (COD) reaching 30 000 mg•L⁻¹. The analysis of the global effluent showed an important and variable pollution load versus time. The COD ranged from 700 to 3,400 mg•L⁻¹, and the suspended matter from 500 to 8,000 mg•L⁻¹ for an average pollution load of 114 and 358 kg•d⁻¹ respectively. Chromium concentrations ranged from 40 to 115 mg•L⁻¹, giving a daily load of 6.5 kg•d⁻¹. Sulfide concentrations varied from 65 to 160 mg•L⁻¹. The biodegradability index (DBO₅/DCO: 0.1-0.2) indicates that the effluent is not readily biodegradable. In order to assess the impact of the tannery wastewaters on the marine environment, the mussel *Mytilus galloprovincialis* and the algae *Ulva lactuca* and *Corallina officinalis* were selected as bioindicators. The results indicated high chromium contents in the species living near the point of discharge into the sea.

Key words: *Tannery wastewaters, characterization, impact, marine environment*

1. INTRODUCTION

Le tannage des peaux pour la fabrication du cuir est une importante activité, et ce, depuis l'antiquité. Autrefois, les activités de tannage étaient organisées pour répondre à la demande locale en cuir pour chaussures, tambours, et instruments musicaux. Avec le développement des populations, l'augmentation de la demande en cuir et de ces produits a conduit à l'installation de grandes unités commerciales de tannerie. Deux procédés de tannage sont utilisés, le tannage au chrome et le tannage végétal. Actuellement, à l'échelle mondiale, entre 70 et 80 % du cuir est produit par le procédé de tannage au chrome (BAJZA *et al.*, 2004). Par ailleurs, suite à la complexité de la transformation de la peau animale en cuir, les industries de tanneries utilisent un grand nombre d'agents chimiques et produisent d'énormes volumes d'eaux résiduaires et de déchets solides (DANTAS *et al.*, 2004). Approximativement 35 - 40 litres d'eau sont consommés par kilogramme de peau traitée (RAMASAMI et PRASAD, 1991). Avec la capacité mondiale annuelle de 9 x 10⁶ tonnes de peaux traitées, il est estimé que 30 - 40 x 10⁷ m³ d'effluents liquides sont générés. Ces dernières sont constituées essentiellement de mélange de matières biogéniques des peaux (poils, lipides, protéines, ...) et de produits chimiques.

Le processus de tannage consiste en la transformation de la peau animale en cuir. La peau animale est soumise aux différents processus pour éliminer la viande, les lipides et les poils. Cette étape utilise différents produits chimiques (notamment : l'hydroxyde de sodium, l'hypochlorite de sodium, le dichromate de potassium, la chaux, les chlorures, l'acide sulfurique, l'acide formique, les tensioactifs, le sulfure de sodium, les sels de sodium et d'ammonium, etc.). La peau obtenue est ensuite traitée par Cr³⁺ ou par les tannins végétaux, les sels minéraux et les colorants pour obtenir le cuir (Figure 1). Les produits utilisés finissent ainsi dans les eaux usées avec un net apport en charge polluante (SUTHANTHARARAJAN *et al.*, 2004).

L'industrie de tannerie peut être perçue comme un processus qui utilise les déchets potentiels des abattoirs pour produire du cuir. Cependant, les conséquences environnementales du processus de tannage sont cruciales. Malgré l'impact socioéconomique de l'industrie du tannage à travers la création d'emplois et les revenus, la société a une image négative de cette activité en raison de la pollution qui en résulte.

Le but de cette étude est de caractériser les eaux usées générées par une unité industrielle de tannerie et d'évaluer l'impact de ces rejets sur le milieu marin à travers des espèces bioindicatrices.

2. MATÉRIEL ET MÉTHODES

2.1. Analyse des eaux usées

2.1.1. Points de prélèvement

Plusieurs campagnes de prélèvements ont été menées à la sortie des étapes de production et au niveau du bassin de collecte où s'achemine l'ensemble des eaux usées générées par la société (Figure 1). Deux modes de prélèvement sont adoptés : des prises instantanées et des échantillons moyens constitués par le mélange de plusieurs prélèvements répartis tout au long de la journée à raison d'un prélèvement par heure.

2.1.2. Paramètres analysés

Différents paramètres physicochimiques tels que la DCO, la DBO₅, le phosphore total (Pt), l'azote total kjeldahl (NTK), les matières en suspension (MES) et les ions SO₄²⁻, NO₃⁻, PO₄³⁻ et Cl⁻ ont été analysés selon les méthodes normalisées AFNOR (AFNOR, 1999).

Le chrome total est analysé par spectrométrie d'absorption atomique en utilisant un spectromètre d'absorption atomique

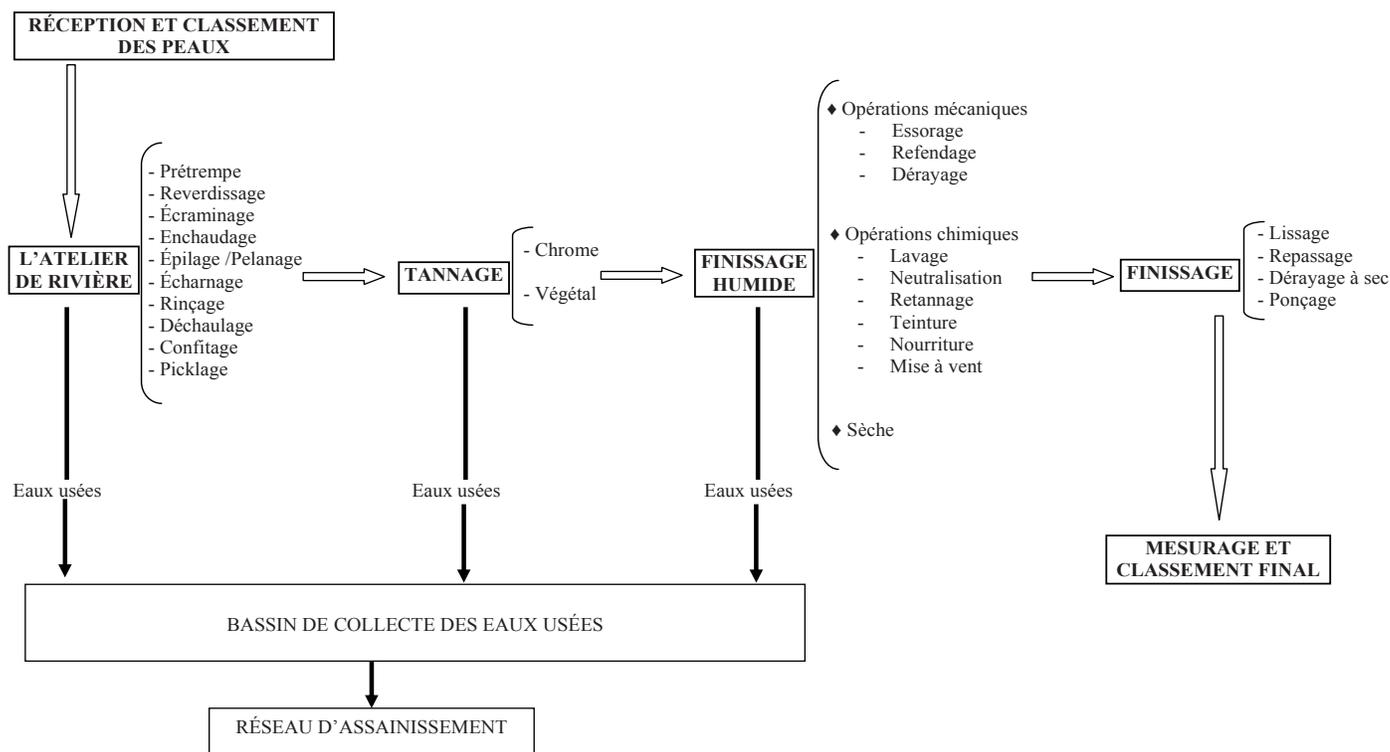


Figure 1. Schéma des opérations du procédé de fabrication du cuir et acheminement des eaux usées.
Outline showing the operations involved in the fabrication of leather and the generation of waste waters.

(SCHIMADZU AA-6800), muni d'un four graphite GFA-EX7 et correction au Deutérium.

Le sulfure d'hydrogène est mesuré par une électrode sélective en utilisant un appareil du terrain type Oldpham Mx 2000.

2.2. Analyse au niveau des organismes marins

2.2.1. Stations de prélèvements

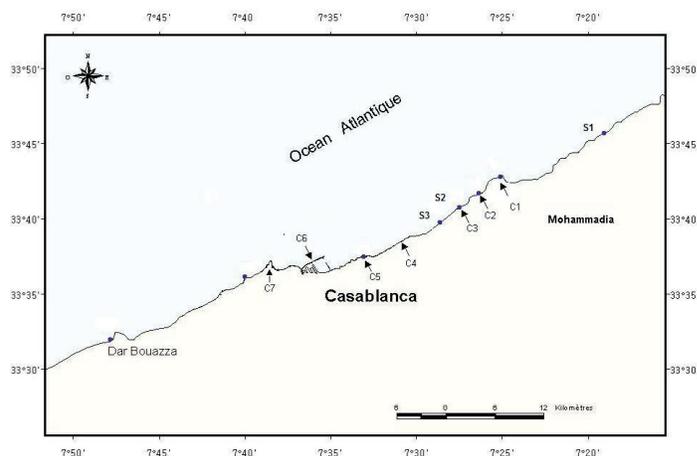
Des moules et des algues ont été prélevées au niveau de trois sites littoraux de la ville de Mohammadia. Le choix de ces dernières est basé sur la situation par rapport aux principaux points de rejets des effluents industriels (Figure 2).

Plusieurs campagnes de prélèvements ont été menées saisonnièrement au niveau des différents sites suivants :

- S1 : situé à 8 km au nord de la ville de Mohammadia, à proximité des zones balnéaires et agricoles;
- S2 : situé à proximité du point de rejet C3 des industries de pétrochimie, de textile et de tannerie;
- S3 : situé à 5 km au sud du point de rejet de C3, zone balnéaire.

2.2.2. Préparation et analyse des échantillons

Les échantillons de moules *Mytilus galloprovincialis* sont collectés à la main au niveau de l'étage médio-littoral inférieur. Environ quarante individus adultes (taille moyenne entre 3 et 5 cm), sont récoltés et triés sur place, puis stockés dans des flacons en polyéthylène, contenant de l'eau du lieu de prélèvement. Après une période de purge allant jusqu'à 36 heures, les parties molles sont séparées des coquilles.



La partie molle est lavée à l'eau distillée puis égouttée. Ensuite, elle est finement homogénéisée à l'aide d'un broyeur à couteau inox, lyophilisée pendant 3 à 4 jours jusqu'à poids constant, puis broyée et conservée dans des flacons hermétiquement bouchés.

Après prélèvement, les échantillons des espèces d'algues *Ulva lactuca* et *Corallina officinalis* sont lavés à l'eau de mer et débarrassés des débris et épiphytes collés à leur thalle, puis placés dans des flacons en plastique contenant de l'eau du lieu de prélèvement. Au laboratoire, ils sont rincés abondamment à l'eau distillée, puis conservés à $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ en vue d'être lyophilisés.

La minéralisation de la matière biologique, pour le dosage du Cr est effectuée suivant la méthode de Cossa et Bourget (1980), sur une prise d'essai de 0,2 g, par attaque avec 4 mL d'acide nitrique suprapur (Merck), à température ambiante pendant au moins 1 heure puis au four à micro-ondes pendant 5 minutes à 80 % suivi de 20 minutes à 100 %. Après refroidissement, le minéralisât est complété à 50 mL avec de l'eau de haute pureté (Milli-Q). Le dosage du Cr est réalisé par la méthode électrothermique à l'aide d'un spectrophotomètre d'absorption atomique.

Chaque série d'analyse est testée par le dosage sur un échantillon de référence (SRM 2976) provenant de l'AIEA, avec une moyenne certifiée de $0,50 \pm 0,16\text{ mg/kg}$ de P.S., contre une moyenne trouvée au cours de nos analyses de $0,49 \pm 0,16\text{ mg/kg}$ de P.S.

3. RÉSULTATS ET DISCUSSION

3.1. Caractérisation physicochimique des eaux usées

3.1.1. Effluents des étapes de procédé de fabrication

La figure 3 représente la variation des paramètres pH, conductivité, matières en suspension, DCO, phosphore total et ions sulfates des effluents de différentes étapes de procédé de fabrication du cuir.

Les résultats obtenus montrent que les paramètres analysés varient d'une façon importante d'une étape de production à l'autre et varient moins au sein de la même étape.

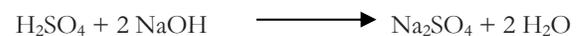
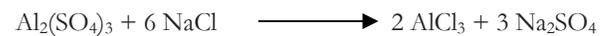
Diagnostic des effluents de prêtannage

L'étape de prêtannage, ou étape de l'atelier de rivière, implique une série d'opérations (Figure 1) et consiste à débarrasser la peau de matières non désirées. Les résultats (Figure 3) montrent que les eaux usées des étapes de pré trempé (Pr), de trempé et de reverdissage (R1 et R2) sont légèrement

alcalines et présentent des conductivités élevées avec des teneurs en ions sulfates importantes. Ces effluents sont riches en matières en suspension et en phosphore et sont chargés en DCO avec des valeurs qui peuvent dépasser $4\ 000\text{ mg L}^{-1}$. Ces teneurs importantes en sels, en matières organiques et en matières en suspension sont dues au fait que ces étapes sont responsables de l'élimination des produits de conservation (chlorure de sodium) et des souillures (crottes, terre, sang, etc).

Les eaux résiduelles de l'étape d'épilage-pelanage (E/P) ont des pH qui varient entre 11 et 12 et sont riches en matières en suspension et en sulfates. Elles sont trop chargées en matières organiques avec des DCO comprises entre 20 et 30 g L^{-1} . COOMAN *et al.* (2003) ont montré que le processus d'épilage-pelanage génère des eaux usées hautement toxiques et alcalines contenant des concentrations élevées en protéines, en sulfures, en matières en suspension et en sels. En effet, au cours de cette étape, la peau reverdie est traitée par une solution alcaline qui va permettre l'hydrolyse des kératines (protéines constituant l'épiderme et les poils).

Les effluents de déchaufrage (De) sont moins pollués, ils présentent des pH proches de la neutralité et renferment des sels minéraux. La figure 3 montre que ces eaux sont relativement moins riches en DCO et en phosphore et présentent des teneurs importantes en ions sulfates. Cette étape utilise le sulfate d'aluminium, et permet de neutraliser la peau et d'éliminer les sels qu'elle contient en utilisant des acides qui donnent avec la chaux ou la soude un sel soluble dans l'eau et de ce fait éliminable.



Le processus du picklage (Pi) génère des eaux usées très acides et fortement salines. La figure 3 montre que le pH de ces effluents se situe entre 2 et 4, avec des conductivités élevées qui dépassent 50 mS cm^{-1} . Cette étape se déroule dans un milieu acide en présence d'un sel neutre (NaCl) pour éviter le gonflement de la peau.

Étude de la pollution due au tannage

Deux types de tannage sont actuellement pratiqués au niveau de l'usine : le tannage au chrome et le tannage végétal. Le volume des eaux usées généré par cette étape est nettement plus faible que celui des eaux de prêtannage. La figure 3 montre que les effluents de tannage sont très acides avec des pH inférieurs à 4 et des conductivités qui peuvent atteindre 60 mS cm^{-1} . Ces eaux sont riches en sulfates et présentent des teneurs en DCO qui atteignent $3\ 200\text{ mg L}^{-1}$. Ces teneurs élevées en polluants sont dues au fait que cette étape se déroule dans un milieu acide avec des concentrations élevées en sulfate du chrome (dans le cas du tannage au chrome) et dont une grande partie se trouve

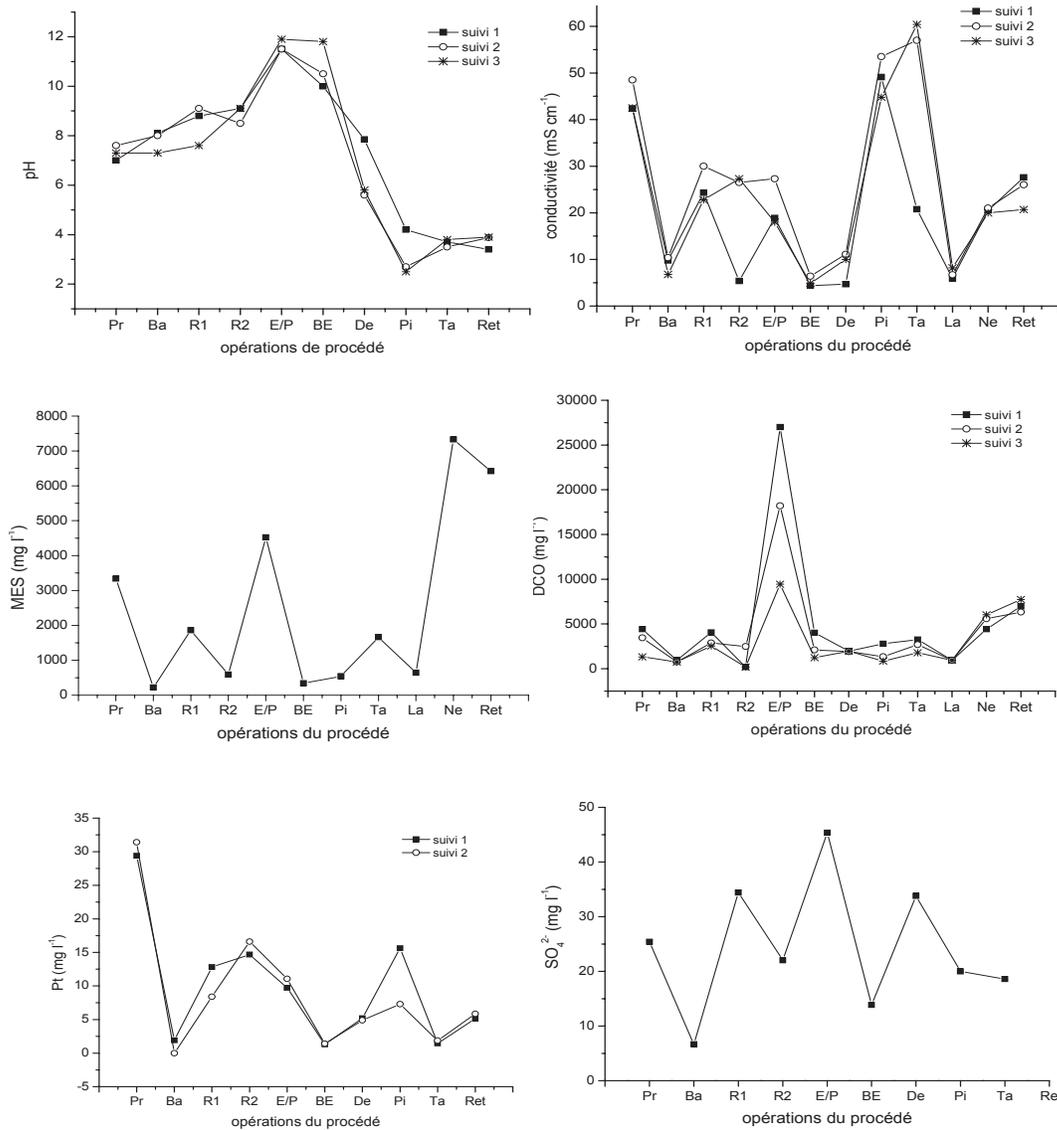


Figure 3. Caractéristiques des effluents de différentes étapes du procédé de fabrication du cuir (Pr : prétrempage; Ba : bain de rinçage; R1 : reverdissement numéro 1; R2 : reverdissement numéro 2; E/P : épilage - pelanage; BE : bain de rinçage après épilage; De : déchaulage; Pi : picklage; Ta : tannage; La : lavage avant retannage; Ne : neutralisation; Ret : retannage).

Characteristics of the effluents generated in the different operations involved in the fabrication of leather (Pr: pre-soaking; Ba = rinse; R1 = first soaking; R2 = second soaking; E/P = dehairing/liming; BE = rinsing after dehairing; De = deliming; Pi = pickling; Ta = tanning; La = washing before re-tanning; Ne = neutralization; Ret = re-tanning).

acheminée avec les eaux usées. L'effluent de l'étape de tannage au chrome consiste en une solution saline de chrome épuisée avec des résidus de fongicides et un pH entre 3 et 5 (TOBIN et ROUX, 1998).

Diagnostic des effluents des étapes de finissage

Les eaux s'écoulant des peaux mises en piles ou sur chevalets pendant les périodes de repos, de même que les eaux d'essorage, représentent de faibles quantités avec une forte charge polluante. La figure 3 montre que les eaux usées des étapes de neutralisation et de retannage présentent des teneurs élevées en DCO et en MES avec des concentrations qui atteignent 7 500 et 7 000 mg L⁻¹ respectivement. Dans le cas du tannage

au chrome, ces eaux peuvent contenir des quantités élevées d'oxyde de chrome.

3.1.2. Caractérisation physicochimique de l'effluent global de tannerie

Le tableau 1 représente les résultats d'analyses des eaux usées au niveau du bassin de collecte. Ce dernier collecte l'ensemble des effluents rejetés par les différentes étapes de procédés de fabrications du cuir. La moyenne de quatre prélèvements instantanés et les résultats d'un prélèvement moyen sont présentés. La variation de la qualité des eaux usées du bassin de collecte est due à la nature et à la composition variable des effluents collectés le long des différentes étapes du procédé.

Tableau 1. Caractérisation des eaux usées du bassin de collecte de l'unité industrielle de tannerie.
Table 1. Characterization of the combined tannery effluent.

| | Prélèvements instantanés | Prélèvement Moyen | Flux kg / jour | Valeur limite (Projet de Normes Marocaines) |
|---|--------------------------|-------------------|----------------|---|
| pH | 6,2 ± 0,5 | 5,6 | | 6,5 – 8,5 |
| T (°C) | 23,4 ± 1,1 | - | | 35 |
| Conductivité (ms cm ⁻¹) | 17,4 ± 10 | 41,2 | | - |
| Turbidité (NTU) | 295 ± 86 | 240 | | - |
| MES (mg L ⁻¹) | 4 476 ± 3 944 | 550 | 358,1 | 600 |
| SO ₄ ²⁻ (mg L ⁻¹) | 2 353 ± 1 352 | 6 801 | 188,3 14 | 400 |
| Cl (mg L ⁻¹) | 1 834 ± 672 | 2 485 | 146,7 | - |
| PO ₄ ³⁻ (mg L ⁻¹) | 4,5 ± 1 | 1,9 | 0,4 | - |
| Pt (mg L ⁻¹) | 10 ± 2 | 10,3 | 0,8 | 10 |
| NO ₃ ⁻ (mg L ⁻¹) | 81,1 ± 31 | 92,5 | 6,5 | - |
| NTK (mg L ⁻¹) | 221,9 ± 54 | 283,7 | 17,8 | - |
| DBO ₅ (mg L ⁻¹) | 253 ± 209 | 369 | 20,2 | 500 |
| DCO (mg L ⁻¹) | 1 429 ± 317 | 2 723 | 114,4 | 1 000 |
| DBO ₅ /DCO | 0,2 ± 0,1 | 0,13 | | - |
| Chrome total (mg L ⁻¹) | 81,3 ± 34 | 47,2 | 6,5 | 2 |
| H ₂ S (mg L ⁻¹) | 116,7 ± 48 | 90,2 | 9,3 | - |

Le pH moyen des eaux usées analysées montre des valeurs légèrement acides (Tableau 1). Cependant, les résultats de la variation journalière du pH des eaux usées du bassin de collecte (figure 4), ont montré une fluctuation de pH entre 3 et 8 avec des pH acides dans la majorité des temps.

La teneur en DCO enregistre des valeurs importantes avec un flux moyen de 114 Kg/jour. Le suivi journalier de la DCO montre des teneurs qui varient entre 700 et 3 400 mg/L (figure 4). Les valeurs maximales en DCO ont été observées à 10 H, ce qui est lié aux rejets des eaux de l'atelier de rivière chargés en matières polluantes (figure 3). Ces teneurs en DCO sont comparables aux résultats obtenus par GARROTE *et al.* (1995), LACONI *et al.* (2002), LEFEBVRE *et al.* (2005) MURUGANANTHAN *et al.* (2004) et RAM *et al.* (1999). En outre, un flux moyen de 18 Kg/jour de NTK a été enregistré (Tableau 1). Cette charge élevée en matières organiques est due principalement aux matières biogéniques des peaux et aux produits chimiques organiques utilisés.

En plus de la charge organique, ces effluents sont riches en sels minéraux. La conductivité électrique qui reflète la concentration ionique du milieu montre des résultats moyens compris entre 9 et 31 mS cm⁻¹ (Tableau 1) et peut atteindre 55 mS cm⁻¹ (Figure 4). Ces valeurs importantes en conductivité sont dues à l'utilisation de quantité importante de sels durant

le processus de fabrication. Les teneurs en sulfates varient entre 1 et 6 g L⁻¹ (Tableau 1). Ces teneurs élevées sont dues, notamment, à l'utilisation du sulfate de chrome comme agent de tannage et du sulfate d'aluminium employé lors de l'étape de déchargement. Les ions sulfates en milieu acide ou en milieu pauvre en oxygène vont donner lieu aux sulfates d'hydrogène. Un flux moyen de 9 Kg/jour de H₂S a été observé au niveau du bassin de collecte. Les concentrations élevées en chlorures (1 à 2,5 g L⁻¹) (Tableau 1) sont dues essentiellement à l'utilisation de chlorure de sodium comme agent de conservation des peaux et qui se trouve évacué avec les eaux usées dans l'atelier de rivière surtout lors des étapes de trempe, de reverdissage et lors de l'opération de picklage. Des valeurs plus importantes de l'ordre de 8,4 g L⁻¹ ont été rapportées par GENSCHOW *et al.* (1996) et RAM *et al.* (1999).

Alors que le chrome trivalent est considéré comme non toxique et relativement immobile dans la nature, le chrome hexavalent est facilement soluble dans l'eau, très toxique et mobile (FLORENCE et BATELY, 1980; SUMATHI *et al.*, 2005). L'analyse du chrome montre des valeurs qui se situent entre 40 et 115 mg L⁻¹ (Tableau 1) avec une charge polluante moyenne de 6,5 Kg/jour. Les teneurs en chrome total des effluents de tannerie peuvent atteindre des valeurs beaucoup plus importantes (GENSCHOW *et al.*, 1996; VLYSSIDES et ISRAILIDES, 1997) (Tableau 2). Le chrome contenu dans

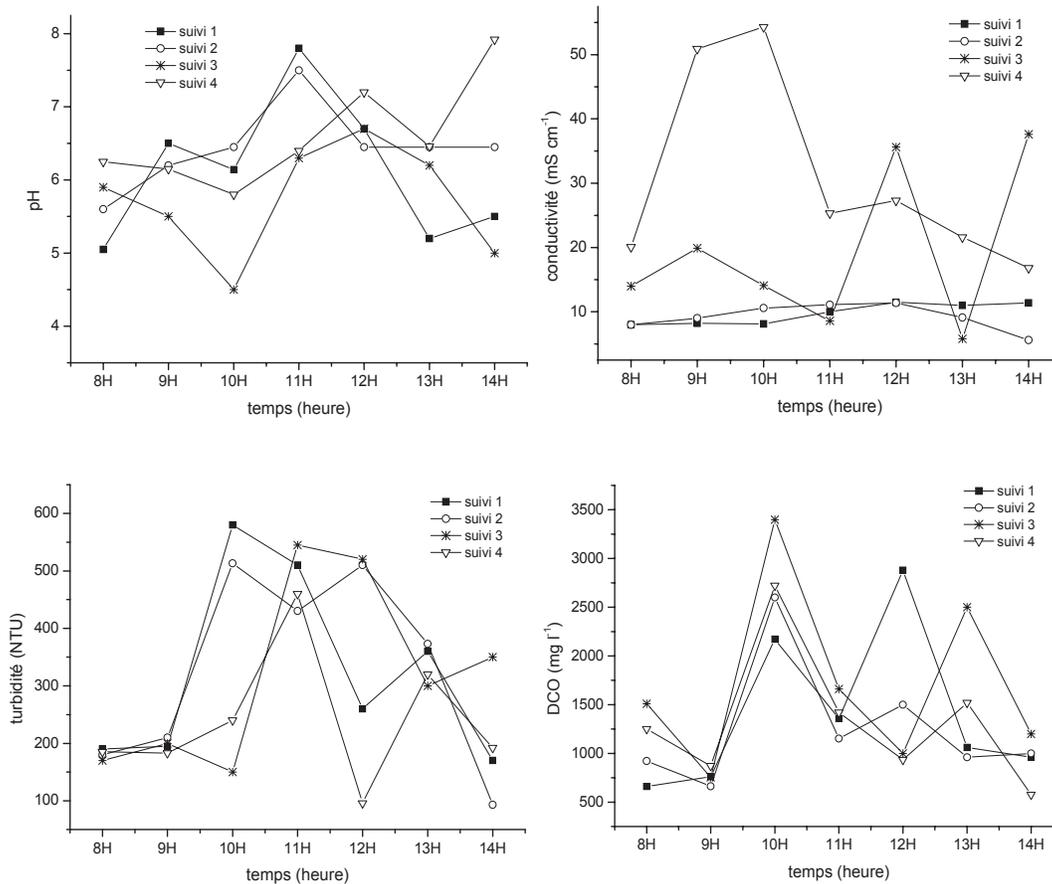


Figure 4. Variation des paramètres pH, conductivité, turbidité et DCO de l'effluent global au cours d'une journée.

Diurnal variations of pH, conductivity, turbidity and Chemical Oxygen Demand (COD) in the combined tannery effluent.

Tableau 2. Comparaison des teneurs en DCO et en chrome total dans différents effluents de tannerie à travers le monde.

Table 2. Comparison of the Chemical Oxygen Demand (COD) and total chromium content of various tannery effluents.

| DCO (mg L ⁻¹) | Chrome total (mg L ⁻¹) | Auteurs |
|-----------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|
| 2 438 - 2 617 | 39 | Garrote <i>et al.</i> , 1995 |
| 3 980 - 7 300 | - | Wiemann <i>et al.</i> , 1998 |
| 1 500 - 3 600 | - | Lefebvre <i>et al.</i> , 2005 |
| 7 134 ± 4 | 159,4 ± 0,9 | Meric <i>et al.</i> , 2005 |
| 2 000-3 560 | 56 - 125 | Ram <i>et al.</i> , 1999 |
| 180 - 27 000 | 3 - 350 | Vlyssides and Israilides, 1997 |
| 3 500 - 4 000 | - | Laconi <i>et al.</i> , 2002 |
| 3 092 - 4 417 | 1,34 - 44,6 | Muruganathan <i>et al.</i> , 2004 |
| Tannerie A : 2 070 - 30 500 | Tannerie A : 10 - 840 | Genschow <i>et al.</i> , 1996 |
| Tannerie B : 861 - 16 800 | Tannerie B : 0,4 - 226 | Genschow <i>et al.</i> , 1996 |
| Tannerie C : 1 690 - 14 700 | Tannerie B : 0,4 - 460 | Genschow <i>et al.</i> , 1996 |
| 700-3 400 | 10 - 128 | Présent travail |

les effluents sera transmis dans l'environnement où il peut subir des réactions d'oxydation pour se transformer en Cr(VI) (BARTLETT et JAMES, 1979). En effet, Cr(III) peut s'oxyder en Cr(VI) en présence de MnO₂ et des microorganismes.

Les teneurs en matières en suspension moyennes des eaux usées brutes analysées varient entre 550 et 8 000 mg L⁻¹ (Tableau 1) avec une charge polluante moyenne évaluée à 358 Kg/jour. En outre, le suivi de la variation de la turbidité au cours du temps pendant une journée montre une fluctuation importante entre 100 et 600 NTU (Figure 4). Ceci est en relation avec la qualité des effluents rejetés qui est instable.

D'autre part, le tableau 1 montre que le rapport DBO₅/DCO varie entre 0,1 et 0,2. Ainsi, les rejets liquides de cette unité industrielle ne sont pas facilement biodégradables. En effet, les eaux usées de tannerie renferment des substances bioréfractaires et des produits inhibiteurs de la biomasse (DILCK et ^{Yeris}, 1992).

Cette charge, élevée en polluants des effluents de tannerie, peut être attribuée à l'utilisation non rationnelle des produits chimiques et aux substances organiques relarguées par la peau durant le procédé (CASSANO *et al.*, 1998). En effet, l'ensemble des processus de tannage effectués dans des tambours (cas de l'unité industrielle choisie pour cette étude) est caractérisé par une consommation élevée d'eau et de produits chimiques. Pour assurer la pénétration et la réaction de ces produits avec le collagène, les réactifs sont ajoutés en excès et sont partiellement utilisés par la peau (SCHOLZ et LUCAS, 2003).

3.2. Impact des rejets de tannerie sur le milieu marin

Les résultats de l'analyse des eaux usées au niveau du bassin de collecte ont montré une charge polluante intense, notamment en matières organiques, en matières en suspension et en sels, qui dépasse les valeurs guides fixées par le projet

de normes marocaines. Ces résultats sont en cohérence avec d'autres études effectuées sur la qualité physico-chimique des eaux marines de cette même zone, et qui ont montré une diminution des taux d'oxygène dissous et une élévation des teneurs en matière azotées et en orthophosphates (BOUTHIR *et al.* 2004) Ce flux de pollution, rejeté dans le milieu marin *via* le réseau d'assainissement sans aucun traitement préalable, peut être à l'origine d'impacts négatifs sur l'environnement. Le sulfate d'hydrogène va donner lieu à de mauvaises odeurs et à la dégradation du réseau d'assainissement. D'autre part, le chrome, sous sa forme oxydée toxique, sera à l'origine de la contamination du milieu récepteur (SUMATHI *et al.*, 2005).

Afin d'évaluer l'impact de ces rejets sur le milieu marin, la contamination en chrome des espèces bioindicatrices a proximité de point de versement de ces rejets a été évaluée (Figure 2). Les variations spatiales des teneurs en Cr chez la moule *M. galloprovincialis* et chez les deux espèces d'algues *U. lactuca* et *C. officinalis*, sont représentées dans le tableau 3.

Les teneurs moyennes en Cr dans les moules sont assez élevées, comparées à d'autres aires tel la côte méditerranéenne marocaine, le littoral français et le pacifique (Tableau 4). Par ailleurs, les résultats mettent en cause le site S2 à proximité du point de rejet des industries de textile et de tannerie, sans pour autant négliger les deux autres stations présentant eux aussi des teneurs assez significatives. Cette accumulation en Cr chez les mollusques bivalves ne présente pas de différence significative en fonction de l'âge des individus étudiés ou de leur taille, à la différence d'autres métaux tels que le cadmium et le cuivre qui présentent des concentrations inversement proportionnelle à la taille des moules prélevés dans la même zone d'étude (BOUTHIR, 2004). Ceci peut être du au rejet excessif en Cr dont l'effet domine sur celui de la taille. Ces résultats confirment l'ampleur des apports en polluants causés par ces rejets, ainsi que la propagation de ce métal dans cette zone.

Tableau 3. Moyennes des teneurs en Chrome dans les différents organismes du littoral Casablanca - Mohammedia (mg/kg P.S.) affectées de l'écart type, entre parenthèses : minima et maxima pour toute la période d'étude.

Table 3. Average organism chromium contents at different locations along the Casablanca - Mohammad ocean coastline (mg.kg⁻¹ dry wt.). Values include the mean, standard deviation, minimum and maximum.

| Sites | <i>M. galloprovincialis</i> | <i>U. lactuca</i> | <i>C. officinalis</i> |
|-------|------------------------------|------------------------------|-------------------------------|
| S1 | 6,4 ± 2,99 (1,88, 11,14) | 2,35 ± 1,56 (0,55 – 5,15) | 5,25 ± 3,73 (2,65 – 16,60) |
| S2 | 9,77 ± 4,34 (4,41, 17,89) | 3,02 ± 1,93 (0,27 – 6,90) | 6,64 ± 3,36 (3,66 – 15,20) |
| S3 | 8,38 ± 3,97 (1,63, 16,53) | 3,76 ± 2,72 (0,86 – 9,09) | 7,56 ± 3,96 (3,09 – 17,30) |

Tableau 4. Teneurs en chrome (mg/kg P.S.) chez les moules de différentes régions mondiales.
(a) *M. galloprovincialis*; (b) : *Perna perna*; (c): *M. californianus*; (d): *Perna viridis*.

Table 4. Chromium contents (mg•kg⁻¹ dry wt.) in mussels from various world areas: *Mytilus galloprovincialis* (a); *Perna perna* (b); *M. californianus* (c); *Perna viridis* (d).

| Localisation | Chrome (mg/kg P.S.) | Référence |
|-----------------------------------|---------------------|---|
| Littoral Casablanca - Mohammedia | 6,40 - 18,71 | Présent travail ^a |
| Mer Méditerranéen Marocaine Ouest | 0,09 - 1,13 | El Hamri, 1996 ^b |
| Atlantique Nord : France | 0,10 - 4,20 | RNO, 1994 ^a |
| Pacifique (Mexique) | 0,49 - 4,08 | Munoz-Barbosa <i>et al.</i> , 2000 ^c |
| Pacifique (Hong Kong) | 0,82 - 4,89 | Wong, 2000 ^d |

En ce qui concerne les deux espèces d'algues, la comparaison des concentrations moyennes (tous points confondus), montre que l'accumulation du Cr se fait préférentiellement au niveau de *C. officinalis*. Cette différence peut être attribuée à l'écologie et à la morphologie de chaque espèce, la période d'immersion et d'exposition des algues (SUNDA, 1998) et la dynamique des blooms phytoplanctoniques (RIISGARD et HANSEN, 1990). Par ailleurs, on enregistre aussi une interaction entre le facteur espèce et celui du site. Ceci concorde avec les résultats de l'étude organotrope effectuée sur la moule durant les travaux avancés par plusieurs auteurs (UNEP/FAO/WHO, 1987; CHEGGOUR, 1999; BOUTHIR, 2004).

L'analyse comparative des concentrations moyennes en Cr au niveau de la moule avec celles des deux espèces d'algues, montre que l'accumulation du Cr se fait suivant l'ordre d'accumulation suivant : *M. galloprovincialis* > *C. officinalis* > *U. lactuca*. Ces différences, dans l'ordre de sensibilité et d'accumulation des métaux entre les moules et les algues, peuvent être attribuées à plusieurs facteurs, parmi lesquels on peut citer la différence dans les procédés d'accumulation des métaux (forme disponible), la taille des organismes, leur écologie et biologie réciproques, notamment les polymères (polysaccharides) constituant les algues et qui sont les substrats de fixation des métaux (BENBRAHIM *et al.*, 1998; ZEROUAL, 2003).

4. CONCLUSION

Les effluents de tannerie sont des rejets complexes, très chargés en matières organiques et minérales, en particulier le chrome. Ils présentent des caractéristiques variables avec le temps et ne sont pas facilement biodégradables.

Les résultats d'analyse des eaux usées rejetées par différentes étapes de procédés de fabrication du cuir montrent des teneurs en polluants variables selon l'étape du procédé. En outre, l'effluent

global présente des caractéristiques qui fluctuent avec le temps. Ceci rend difficile le choix d'une technique de traitement de ces rejets. En outre, la charge polluante importante en chrome peut être à l'origine des effets néfastes sur l'environnement.

L'évaluation de l'impact de ces rejets sur le milieu marin a permis de quantifier l'ampleur de ces apports anthropiques en Cr chez les moules et les algues, avec des teneurs plus élevées que celles retenues dans la littérature. L'étude a montré que la moule *M. galloprovincialis* accumule plus de Cr que les deux espèces d'algues : *C. officinalis* et *U. lactuca*.

L'impact négatif des eaux usées de l'industrie de tannerie sur l'environnement s'est avéré incontestable. Ainsi, ces rejets nécessitent un traitement préalable avant leur rejet dans la nature.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- AFNOR (1999). *La qualité de l'eau*. Recueil, Environnement. Association Française de Normalisation. Paris, France.
- BAJZA Z., P. HITREC et M. MUZIC (2004). Influence of different concentrations of Al₂(SO₄)₃ and anionic polyelectrolytes on tannery wastewater flocculation. *Desalination*, 171, 13-20.
- BARTLETT R.J. et D. JAMES (1979). Behavior of chromium in soils, III oxidation. *J. Environ. Qual.*, 8, 31-35.
- BENBRAHIM S., S. TAHA, J. CABON et G. DORANGE (1998). Élimination des cations métalliques divalents, complexation par l'alginate de sodium et ultrafiltration. *Rev. Sci. Eau*, 4, 497-516.

- BOSHOFF G., J. DUNCAN et P.D. ROSE (2004). Tannery effluent as a carbon source for biological sulphate reduction. *Water Res.*, 38, 2651–2658.
- BOUTHIR F.Z. (2004). *Évaluation de la contamination métallique le long du littoral de la Wilaya du grand Casablanca, au niveau des différents compartiments (moules, algues, poissons et sédiments), étude d'impact des apports anthropiques*. Thèse de Doctorat, Université Hassan II - Mohammedia, Maroc, 162 p.
- BOUTHIR F.Z., A. CHAFIK, S. BENBRAHIM, S. SOUABI, H. EL MERDHY, A. MESSOUDI et M. SIFEDDINE (2004). Qualité physico-chimique des eaux côtières du littoral de la Wilaya du grand Casablanca (océan Atlantique marocain) utilisant la moule *Mytilus galloprovincialis* comme indicateur de la contamination métallique, *Marine Life*, 14 (1-2).
- CASSANO A., J. ADZET, R. MOLINARI, M.G. BUONOMENNA, J. ROIG et E. DRIOLI (2003). Membrane treatment by nanofiltration of exhausted vegetable tannin liquors from the leather industry. *Water Res.*, 37, 2426-434.
- CASSANO A., A. DRIOLI et R. MOILNARI (1998). Integration of Ultrafiltration into unhairing and decreasing operations. *J Soc Leather Technol Chem.*, 82, 130–134.
- CASSANO A., R. MOLINARI et E. DRIOLI (1999). Saving of water and chemicals in tanning industry by membrane processes. *Water Sci. Technol.*, 40, 443-450.
- CHEGGOUR M. (1999). *Évaluation de la contamination métallique sur la côte atlantique marocaine et son environnement paralique entre Larache et Safi. Étude de Mollusques Bivalves et leur biotope sédimentaire*. Thèse de Doctorat, Université Cadi Ayyad, Marrakech, 315 p.
- COOMANK., M. GAJARDO, J. NIETO, C. BORNHARDT et G. VIDAL (2003). Tannery wastewater characterization and toxicity effects on *Daphnia spp.* *Environ. Toxicol.*, 17, 45–51.
- COSSA D. et E. BOURGET (1980). Trace element in *Mytilus edulis L.* from the estuary and gulf of St Lawrence, Canada, Lead and Cadmium concentrations. *Environ. Pollut.*, 23, 1-8.
- DANTAS NETO A.A., T.N. de CASTRO DANTAS et M.C.P. ALENCAR MOURA (2004). Evaluation and optimization of chromium removal from tannery effluent by microemulsion in the Morris extractor. *J. Hazardous Mater.*, B114, 115–122.
- DILCK F.B. et U. YETIS (1992). Effects of heavy metals on activated sludge process. *Water Res.*, 26, 801–813.
- EL HAMRI H. (1996). *Étude de la contamination par les métaux lourds (Pb, Cd, Cu, Cr, Hg) des Mollusques marins prélevés sur la côte Méditerranéenne Marocaine Ouest*. Thèse de doctorat, Université Sidi Mohammed Ben Abdellah, Fès, Maroc, 136 p.
- FLORENCE T.M. et G.E. BATELY (1980). Chemical speciation in natural waters. *CRC Crit. Rev. Anal. Chem.*, 9, 219-296.
- GARROTE J.I., M. BAO, P. CASTRO et J.M. BAO (1995). Treatment of tannery effluents by a two step coagulation flocculation process. *Water Res.*, 29, 2605-2608.
- GENSCHOW E., W. HEGEMANN et C. ASCHKE (1996). Biological sulfate removal from tannery wastewater in a two-stage anaerobic treatment. *Water Res.*, 30, 2072-2078.
- LACONI C.D., A. LOPEZ, R. RAMADORI, A.C. DI PINTO et R. PASSINO (2002). Combined chemical and biological degradation of tannery wastewater by a periodic submerged filter (SBBR). *Water Res.*, 36, 2205-2214.
- KABDASLI I., O. TUNAY et D. ORHON (1993). The treatability of chromium tannery wastes. *Water Sci. Technol.*, 28, 97-105.
- LEFEBVRE O., N. VASUDEVAN, M. TORRIJOSZ, K. THANASEKARAN et R. MOLETTA (2005). Halophilic biological treatment of tannery soak liquor in a sequencing batch reactor. *Water Res.*, 39, 14716-1480.
- MENÉNDEZ C. et M. DIAZ (1998). Tannery wastewater treatment. *Tecnol. agua*, 183, 27-32.
- MERIC S., E. DE NICOLA, M. IACCARINO, M. GALLO, A. DI GENNARO, G. MORRONE, M. WARNAU, V. BELGIORNO et G. PAGANO (2005). Toxicity of leather tanning wastewater effluents in sea urchin early development and in marine microalgae. *Chemosphere*, 61, 208-217.
- MUNOZ-BARBOSA A, E.A. GUETIÉRREZ-GALINDO et G. FLORES-MUNOZ (2000). *Mytilus californianus* as an indicator of heavy metals on the northwest coast of Boja California, *Mexico Mar. Environ. Res.*, 49, 123-144.
- MURUGANANTHAN M., G. BHASKAR RAJU et S. PRABHAKAR (2004). Separation of pollutants from

- tannery effluents by electro flotation. *Sep. Purif. Technol.*, 40, 69-75.
- RAM B., K.B. PRAMOD et K.P. HARJINDER (1999). Kinetics of chrome-tannery effluent treatment by the activated-sludge system. *Process Biochem.*, 35, 255-265.
- RAMASAMI T. et B.G.S. PRASAD (1991). *Environmental aspects of leather processing. 25th Leather Exposition* (Dasgupta, S., ed.), Proceedings 43-71, Indian Leather Technologists' Association, India
- RAMASAMI T., V. SURESH, M. KANTHIMATHI, P. THANIKAIVELAN et J.R. RAO (1999). Beamhouse and tanning operations, process chemistry revisited. *J. Soc. Leather Technol. Chem.*, 83, 39-45.
- RAO J.R., U.N. BALACHETTRAN et T. RAMASAMI (1997). Isolation and characterization of low affinity chromium(III) complex in chrome tanning solutions. *J. Soc. Leather Technol. Chem.*, 81, 234-238
- RIISGARD H. et S. HANSEN (1990). Biomagnification of mercury in a marine grazing food-chain, Algal cell *Phaeodactylum tricorinitum*, Mussels *Mytilus edulis* and Flounders *Platichthys flesus* studied by means of a stepwise-reduction-CVAA method. *Mar. Ecol. Progr. Ser.*, 62, 259-270.
- RNO (1994). *Surveillance du milieu marin*. Travaux du réseau National de la qualité du milieu marin, édition Ifremer, Nantes, France, p 32.
- SCHOLZ W. et M. LUCAS (2003). Techno-economic evaluation of membrane filtration for the recovery and re-use of tanning chemicals. *Water Res.*, 37, 1859-1867.
- SUMATHI K.M.S., S. MAHIMAIRAJA et R. NAIDU (2005). Use of low-cost biological wastes and vermiculite for removal of chromium from tannery effluent. *Bioresour. Technol.*, 96, 309-316.
- SUNDA W.J. (1998). Trace Metal Interaction with Marine Phytoplankton. *Biol. Ocean.*, 6, 411-442.
- SUTHANTHARARAJAN R., E. RAVINDRANATH, K. CHITRA, B. UMAMAHESWARI, T. RAMESH et S. RAJAMANI (2004). Membrane application for recovery and reuse of water from treated tannery wastewater. *Desalination*, 164, 151-156.
- TALINLI I. (1994). Pretreatment of tannery wastewater. *Water Sci. Technol.*, 29, 175-178.
- TOBIN J.M. et J.C. ROUX (1998). Mucor biosorbent for chromium removal from tanning effluent. *Water Res.*, 32, 1407-1416.
- UNEP/FAO/WHO. (1987). Évaluation de l'état de salubrité de la mer Méditerranée par le mercure et les composés mercuriels et mesures proposées. Monaco, France, 160 p.
- VLYSSIDES G.A. et J.C. ISRAILIDES (1997). Detoxification of tannery wastewater liquids with an electrolysis system. *Environ. Pollut.*, 97, 147-152.
- WIEMANN M., H. SCHENK et W. HEGEMANN (1998). Anaerobic treatment of tannery wastewater with simultaneous sulphide elimination. *Water Res.*, 32, 774-780.
- WONG C.K.C, R.Y.H. CHEUNG et M.H. WONG (2000). Heavy metals concentrations in green-lipped mussels collected from Tolo Harbour and markets in Hong Kong and Shenzhen. *Environ. Pollut.*, 109, 165-171.
- ZEROUAL Y. (2003). *Utilisation de bactéries et d'algues marines pour le traitement des eaux chargées en métaux lourds*. Thèse National en Sciences biologiques, Université Hassan II, Casablanca, Maroc, 142 p.