

ÉVALUATION DE LA TOXICITÉ DES EAUX USÉES INDUSTRIELLES DE TANNERIES IMPACT DU TRAITEMENT CHIMIQUE

A. Yatribi, A. Nejmeddine, A. Bouguerne et A. Tifnouti

Laboratoire d'écotoxicologie, Département de biologie, Université Cadi-Ayyad, Marrakech (Maroc)

Le monde industriel est de plus en plus confronté au problème du contrôle des émissions des substances toxiques dans l'environnement, particulièrement sous forme d'effluent liquide (Förstner et Wittmann, 1983). La complexité et la difficulté du problème résultent de la diversité des sources de rejets, de l'importance quantitative de ces rejets et de leur composition très variée (Crine, 1993). Au Maroc, à l'instar d'autres régions du pays, la ville de Marrakech connaît de multiples agressions quotidiennes engendrées par la pollution industrielle, en particulier celles des tanneries. Les eaux usées de la tannerie sont rejetées directement dans les milieux récepteurs (cas de l'Oued Issil) sans aucun traitement préalable. Ce qui pourrait être à l'origine de la dégradation de la qualité du sol et de la contamination des eaux de la nappe phréatique de la région. Afin de mettre en évidence le danger qui peut être causé par les effluents de cette industrie dans le milieu récepteur, nous nous sommes attachés à déterminer, avant et après traitement, le pouvoir inhibiteur des deux effluents les plus pollués du synoptique de fabrication du cuir à savoir l'épilage-pelange et le tannage au chrome.

The purpose of our investigation was the acute toxicity evaluation of the chromium tanning and liming-deliming wastewaters before and after chemical treatment. The invertebrate *Daphnia pulex* was used for toxicity test. The toxicity due to these industrial wastewaters was revealed by the equations of the regression lines. The results of the toxicity test showed that the investigated chromium tanning and liming-deliming presented higher toxicity with respective IC50 24hr values of 0.15 and 3.36. This toxicity could be explained by higher levels of heavy metals (Cr, Cu and Pb), sulphides and organic matter in these sewages. After processing by chemical precipitation, IC50 24hr increased from 0.15 to 26.58 and from 3.36 to 11.1 respectively for chromium tanning and the epilage-coat. Consequently, these processed sewages can be classified as little toxic rejects. This diminution of the toxicity is linked to dejection percentages of MES (95 %), DCO (55 %), Cr (90 %) and sulphides (50 %).

MATÉRIEL ET MÉTHODES

Réactifs

Les caractéristiques des eaux usées brutes d'épilage-pelange et du tannage au chrome étudiées sont présentées dans le tableau 1.

Toutes les dilutions ont été préparées par une eau minérale « eau Sidi-Ali » qui présente les caractéristiques minéralogiques regroupées dans le tableau 2.

Tous les produits chimiques utilisés sont analytiquement purs (Merck).

Matériel biologique

Le cladocère *Daphnia pulex* (Leydig, 1860) a été utilisé comme matériel biologique.

Conditions d'élevage

La souche de *Daphnia pulex* a été récoltée dans le lac réservoir Lalla Takerkoust (Maroc). Une seule femelle parthénogénétique a été maintenue en élevage dans l'eau minérale additionnée d'une culture d'algue *Scenedesmus sp.*, dans un aquarium thermostaté à une température de 20 ± 2 °C. Les jeunes Daphnies, âgées de moins de 72 h et issues de la 3^{ème} génération, sont sélectionnées, maintenues à jeun pendant 24 h et utilisées comme matériel biologique dans ces tests d'immobilisation.

Contrôle de la sensibilité

La sensibilité du matériel biologique est déterminée à l'aide d'un test au bichromate de potassium mené parallèlement aux essais.

Mode opératoire

Le test d'immobilisation est réalisé selon la norme Afnor T90-301, 1983.

Description du mode opératoire

Les Daphnies sélectionnées sont mises dans des séries de tubes à essais en verre correspondant chacune à une dilution de l'effluent à tester. A chaque dilution correspondent

Tableau 1 : Caractéristiques physico-chimiques des eaux usées d'épilage-pelange et du tannage au chrome

	pH	DCO (mg/l)	DBO ₅ (mg/l)	Cl ⁻ (mg/l)	Sulfures (mg/l)	NH ₄ ⁺ (mg/l)	Ca ²⁺ (mg/l)	Cr (ug/l)
Épilage-pelange	12	20000	7000	160	2150	510	6900	-
Tannage au chrome	3 - 5,6	7020	2400	2600	85	890	0,61	70000

Tableau 2 : Composition minéralogique de l'eau de Sidi-Ali

Cations	Concentration (mg/l)	Anions	Concentration (mg/l)
Ca ⁺⁺	22,4	HCO ₃ ⁻	97,6
Mg ⁺⁺	7,3	Cl ⁻	18,5
Na ⁺	26,8	NO ₃ ⁻	5,4
K ⁺	3,4	SO ₄ ²⁻	31,6

quatre répétitions. Chaque tube à essais reçoit cinq Daphnies et un volume final de 10 ml. Les tubes sont ensuite placés à l'obscurité dans des aquariums thermostatés à 20 ± 2 °C. Enfin, la mobilité des crustacés est déterminée, à 24 h et à 48 h, par le dénombrement des Daphnies dans chaque tube après 15 secondes qui suivent une légère agitation du tube à essais. Cette opération nous a permis de représenter le pourcentage d'immobilisation en fonction de la concentration de l'effluent exprimée en pourcentage et d'en déduire la CI50 24 h et la CI50 48 h.

Il est à noter que ces essais sont réalisés en deux étapes :

– l'essai préliminaire qui permet de déterminer l'intervalle de dilution de l'effluent qui fait varier le pourcentage d'immobilisation de 0 % à 100 % ;

– l'essai définitif qui permet de déterminer les pourcentages des Daphnies immobilisées en 24 h et en 48 h par les différentes concentrations examinées et d'en déduire la CI50 24h et la CI50 48h.

Validité des résultats

Enfin, pour confirmer la validité de nos résultats, nous notons à l'issue de chaque test la concentration finale en oxygène dissous et le pH de chaque solution. Un test au bichromate de potassium est aussi réalisé afin de vérifier l'homogénéité et la sensibilité du lot des crustacés utilisés.

Traitement des effluents étudiés

Effluent du tannage au chrome

Généralement, le traitement des effluents liquides par précipitation consiste en la transformation de composés métalliques fortement dissociés (sels en solution) en composés très peu solubles qui peuvent être récupérés par des techniques classiques de séparation liquide-solide tels que la filtration, la sédimentation ou la flottation (Crine, 1993). Cette opération implique toujours l'ajout d'un réactif de précipitation réalisant la transformation souhaitée (Cushine, 1984). Les développements les plus récents tendent à améliorer les performances de ce procédé en termes d'épuration, c'est-à-dire de façon à atteindre des concentrations résiduelles de plus en plus faibles. Les limites sont liées d'une part à la solubilité des composés métalliques formés et, d'autre part,

aux possibilités de récupération de ces composés ainsi formés (Crine, 1993).

Le traitement effectué, concernant les eaux usées du tannage au chrome, consiste en une précipitation à différents pH par le carbonate de sodium (Na₂CO₃).

Le dosage du chrome a été effectué par absorption atomique au four à graphite (type Varian AA 20).

Effluent d'épilage-pelange

Le traitement de l'effluent d'épilage-pelange consiste en une élimination et récupération des composés sulfurés sans procéder à leur dégradation.

Dans un bêcher de 250 ml, un volume de 200 ml d'eau usée d'épilage-pelange est additionné à 20 ml d'une solution de sulfate ferreux, neutralisé par NaOH puis laissé précipiter pendant 4 h. Ensuite, les deux phases ont été séparées mécaniquement et seule la phase liquide a été analysée.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Détermination des concentrations inhibitrices moyennes (CI50)

Après 24 h et 48 h, nous avons déterminé les concentrations moyennes inhibitrices : CI50 24 h et CI50 48 h, qui provoquent l'immobilisation de 50 % d'une population de Daphnies testées. Les résultats concernent en premier lieu les eaux usées d'épilage-pelange et celles du tannage au chrome non traité (tableau 3).

Validité des résultats

Les résultats que nous avons obtenu (tableau 3) sont considérés valables puisqu'ils vérifient les trois conditions suivantes :

- 1) la teneur en oxygène dissous mesurée en fin d'essai est supérieure à 2 mg/l ;
- 2) le pourcentage d'immobilisation observé dans les tubes témoins (2 %) est inférieur à 10 % ;
- 3) la CI50 24 h du bichromate de potassium est égale à 1,1 mg/l, elle est donc comprise entre 0,9 et 1,5 mg/l.

Tableau 3 : Détermination de la CI50 24 h et 48 h vis-à-vis du Daphnie pulex de l'effluent d'épilage-pelange et du tannage au chrome brut

	CI50 24 h en % de l'effluent	CI50 48 h en % de l'effluent	O ₂ dissout en mg d'O ₂ /l	pH	CI50 24 h CI50 48 h
Épilage-pelange brut	3,36	2,80	5,4	8,2	1,20
Tannage. Cr. brut	0,15	0,01	5,3	7,1	11,3

DISCUSSION

Les résultats figurant dans le tableau 3 montrent que :

– Les CI50 24 h et CI50 48 h du tannage au Cr non traité sont largement inférieures (au moins 22 fois) à celles d'épilage-pelange. Alors qu'en se référant au rapport CI50

24 h/CI50 48 h, nous constatons que ce rapport calculé pour le tannage au chrome brut est environ 9 fois supérieur à celui calculé pour l'épilage-pelange. La richesse des eaux usées d'épilage-pelange en matière organique peut être à l'origine de cette différence de toxicité entre ces deux effluents. En effet, d'après Jorgensen (1976), la possibilité d'utilisation de la matière organique dissoute par les organismes aquatiques a été beaucoup discutée. Salonen et Hammar (1986) ont montré que la matière organique joue un rôle majeur dans la nutrition des invertébrés. Généralement, la toxicité de ces deux rejets est donc le résultat d'un effet combiné des substances organiques et minérales contenues dans chaque effluent. En réalité, il est difficile de corrélérer les valeurs des CI50 24 h à celles des paramètres physico-chimiques vu que les eaux usées de ces effluents testés sont des matrices très complexes. Par contre, on peut remarquer qu'il y a une différence notable entre ces deux effluents. L'effluent du tannage minéral est chargé en chrome (III) et en matière organique; alors que le second est, surtout, riche en matière organique (DCO = 20000 mg/l). Ces micropolluants sont doués d'une forte toxicité envers les organismes aquatiques. En effet, Oikari *et al.* (1992) ont montré que le chrome présente une toxicité très élevée vis-à-vis du *Daphnia magna*. Cette toxicité est accentuée surtout en présence de

la matière organique sous forme d'acide humique.

– En plus, la concentration en chrome total (105 µg/l) correspondant à la CI50 24 h du tannage au chrome brut est inférieure à celle de K₂Cr₂O₇ (290 µg Cr^{VI}/l). Ce qui montre que la toxicité des eaux usées du tannage au chrome brut est due non seulement au Cr, mais à d'autres produits chimiques utilisés lors du processus de fabrication comme les ammoniums et les sulfures.

Influence du traitement sur la CI50

Résultats physico-chimique et métallique du traitement

L'eau usée du tannage au chrome est ajustée à différents pH par Na₂CO₃. Pour chaque pH, nous avons réalisé des analyses dont les résultats sont représentés par les figures 1, 2 et 3.

A partir de la figure 1, on constate que les MES évoluent d'une manière décroissante en fonction du pH. Cela peut être expliqué par une sédimentation naturelle des grosses particules et par la précipitation des éléments métalliques et organiques dissouts et particulaires. On remarque aussi qu'à partir d'un pH = 9, le pourcentage d'abattement reste constant et maximal et atteint 95 %.

L'évolution de Cr (III) en fonction du pH (figure 2) est sem-

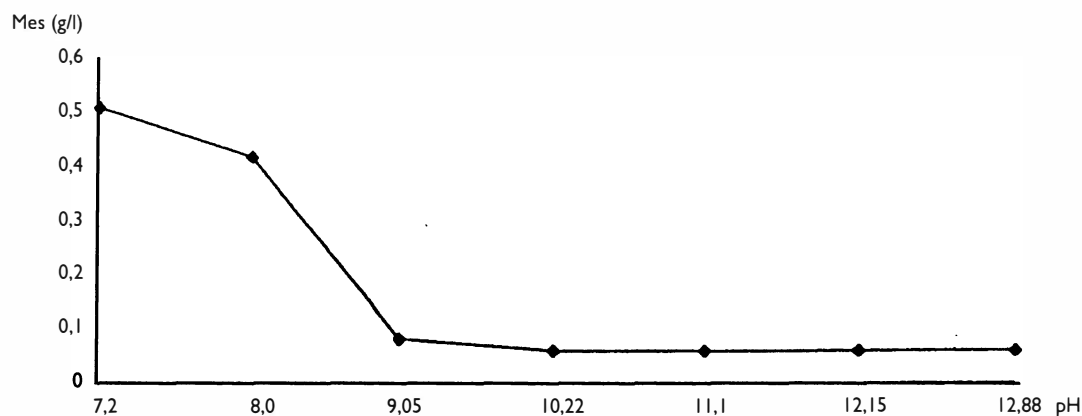


Figure 1 : Évolution des matières en suspension en fonction du pH

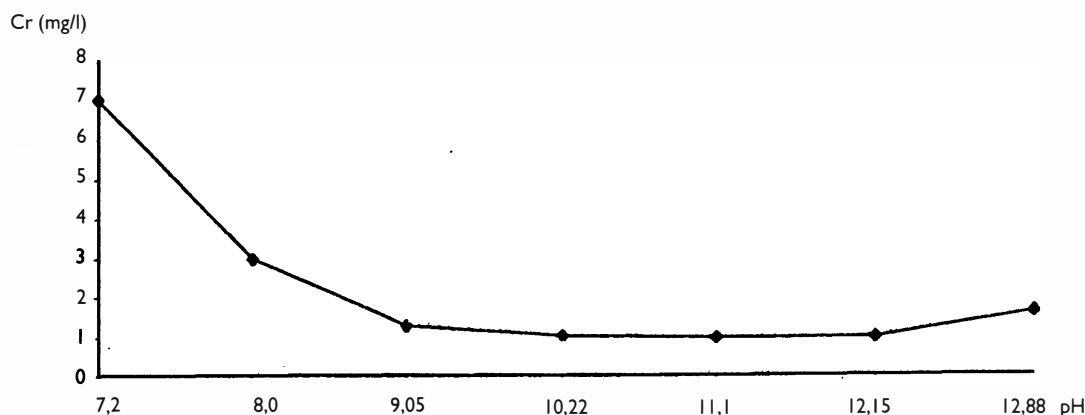


Figure 2 : Évaluation des teneurs en chrome en fonction du pH

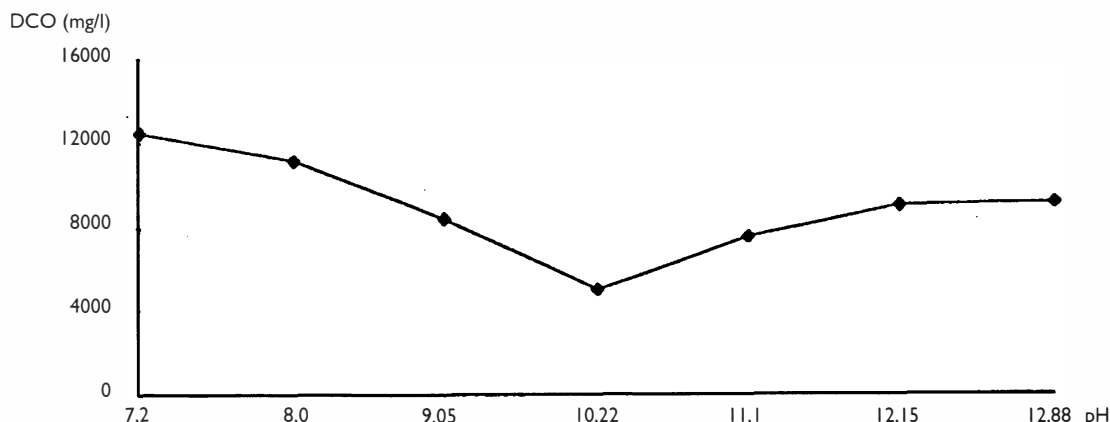


Figure 3 : Évolution de la DCO en fonction du pH

blable à celle des MES en fonction du pH. Cette courbe montre que plus le pH augmente, plus la précipitation du Cr est favorisée. Aux pH très élevés, nous avons constaté une légère resolubilisation du Cr. En effet, à ces pH, les hydroxydes métalliques se comportent comme des acides et se dissocient en ions. A pH = 9,4, la précipitation est maximale et le Cr (III) récupéré est évalué à 95 % de Cr total en solution.

La courbe de la DCO en fonction du pH (figure 3) montre que le pourcentage maximal d'abatement de la matière organique (55 %) est obtenu à pH = 10.

Le traitement a permis une élimination de 95 % des matières en suspension, de 55 % de la DCO et d'environ 95 % du chrome qui peut être recyclé dans l'industrie elle-même.

Quant à l'effluent d'épilage-pelange, le dosage des sulfures après décantation, montre que le rendement du traitement proposé est évalué à 54 %.

Le résultat que nous avons trouvé est comparable à celui trouvé par Collivignarelli et Barducci (1984). Ces résultats peuvent aussi s'améliorer en procédant à une filtration sous vide au lieu d'une décantation.

Détermination de la CI50

Les résultats présentés dans le tableau 4, relatifs à l'eau récupérée après un traitement à un pH de 9,4, montrent que :

– Les CI50 24 h et CI50 48 h de l'effluent du tannage au chrome brut ont augmenté après le traitement. Elles passent respectivement de 0,15 et 0,01 à 26,57 et 17,76. De même,

celles de l'effluent d'épilage-pelange sont passées respectivement de 3,36 et 2,8 à 11,1 et 9,88. Par conséquent, la toxicité de cette eau usée traitée a diminué. Cette diminution peut être liée au pourcentage d'abatement des MES, de la DCO et du Cr (III) (tableau 5). En effet, la toxicité est le résultat d'un effet combiné d'une multitude de polluants chimiques minéraux et organiques biodisponibles et de leurs produits de dégradation (Maârrouf *et al.*, 1994). Les interactions synergiques, antagonistes et/ou additives de ces micropolluants sont très complexes et difficiles à prévoir (Lalande Pinel-Alloul, 1986; Hockett & Mount, 1996).

– Le classement par ordre croissant du pouvoir inhibiteur des quatre rejets étudiés par rapport à la CI50 24 h est le suivant :

- Tannage au Cr brut
 - > Épilage-pelange brut
 - > Épilage-pelange traité
 - > Tannage au Cr traité
- En se basant sur le rapport CI50 24 h/CI50 48 h, le classement par ordre de toxicité croissant devient :
- Tannage au Cr brut
 - > Tannage au Cr traité
 - > Épilage-pelange brut
 - > Épilage-pelange traité.

En 1986, Vasseur *et al.* ont classé les rejets industriels par ordre de toxicité en fonction des valeurs de leurs CI50 24 h exprimées en pourcentage d'effluent ou en unité toxique (UT = $1 \times 100 / CI50\ 24\ h$). Les résultats sont rassemblés dans le tableau 4.

Selon cette classification, le test Daphnie permet donc, de classer le rejet du tannage au chrome brut comme étant très toxique, l'effluent d'épilage-pelange brut comme étant toxique et ceux du tannage au chrome et d'épilage-pelange traités comme peu toxiques. Cette différence qui existe entre ce dernier classement avec celui réalisé en se basant sur le rapport CI50 24 h/CI50 48 h, est due au fait que Vasseur *et al.* n'ont tenu compte que de la CI50 24 h. En effet,

Tableau 4 : Classement des trois rejets étudiés par ordre de toxicité

Effluent	Épilage pelange brut	Épilage pelange traité	Tannage au Cr brut	Tannage au Cr traité
CI50 24 h	3,36	11,1	0,15	26,57
UT (%)	10 < 29,7 < 100	1 < 9 < 10	673 > 100	1 < 3,7 < 10
Degré de toxicité	Toxique	Peu Toxique	Très toxique	Peu toxique

Tableau 5 : Caractéristiques physico-chimiques des eaux usées du tannage au chrome après traitement

	pH	DCO (mg/l)	Cl ⁻ (mg/l)	NH ⁴⁺ (mg/l)	Ca ²⁺ (mg/l)	Cr (ug/l)
Tannage au chrome	8,8	3159	630	890	0,18	3500

le classement basé sur le rapport CI50 24 h/CI50 48 h nous semble plus proche de la réalité puisqu'en pratique, les rejets industriels sont déversés régulièrement dans le milieu récepteur à des concentrations variables. Il s'agit donc d'un rapport plus représentatif de l'impact de ces rejets vis-à-vis de la faune aquatique (Belabed *et al.*, 1994).

La comparaison des résultats est très difficile vu que les conditions des tests et les caractéristiques physico-chimiques et métalliques des effluents varient énormément en fonction du temps, sans oublier la composition physico-chimique des milieux de dilution utilisés par les normes OCDE (1984) (eau douce) et les normes Iso (1983) (eau synthétique). Il est donc nécessaire de faire varier les tests pour bien cerner le degré de toxicité d'un effluent vu que ses effets se manifestent différemment à différents niveaux trophiques.

CONCLUSION

Au cours de cette étude, nous avons pu mettre en évidence la toxicité de quatre effluents (Épilage-pelange et Tannage au chrome bruts et traités) moyennant le test « Daphnie » (24 h et 48 h). Les résultats obtenus ont permis de classer ces quatre effluents, en se basant sur le rapport CI50 24 h/CI50 48 h, comme suit :

Tannage au Cr brut

> Tannage au Cr traité

> Épilage-pelange brut

> Épilage-pelange traité.

Nous avons constaté aussi, que la CI50 24 h est toujours supérieure à la CI50 48 h. En effet, la durée d'exposition de la Daphnie à la substance toxique est un facteur important dans la mesure où il fait apparaître une différence remarquable entre les CI50 24 h et 48 h à la température d'expérimentation (Belabed *et al.* 1994). Ces mêmes auteurs ont montré que le test « Daphnie » dépend aussi de la température. En effet, une simple augmentation de la température favorise la solubilité des métaux et la désoxygénation des milieux d'essais.

L'évaluation de la toxicité de ces effluents industriels, dont l'intérêt est d'ordre pratique, permet de prévoir les précautions à prendre avant de rejeter les effluents à l'état brut.

L'élimination de la matière organique, des matières en suspension, du chrome (III) et des sulfures a diminué la toxicité des deux effluents en les faisant passer d'un rejet très toxique à un rejet peu toxique. Ce gain sur le plan environnemental est accompagné d'un second, d'ordre économique, justifié par le recyclage du chrome au sein de l'industrie.

A. Yatribi, A. Nejmeddine, A. Bouguerne et A. Tifnouti

Laboratoire d'écotoxicologie - Département de biologie - Université Cadi-Ayyad - Faculté des sciences Semlalia - BP S/15 - Marrakech, Maroc

Ce travail a été soutenu par l'Agence francophone de l'enseignement supérieur et la recherche (Aupelf. Uref) dans le cadre d'une Allocation de recherche du fonds francophone de la recherche.

Bibliographie

- Afnor, 1983. Essai des eaux. Détermination de l'inhibition de la mobilité de *Daphnie magna*. Norme expérimentale homologuée T90-301 : 1-11.
- Belabed W., N. Kestali, S. Semsari, A. Gaid, 1994. Évaluation de la toxicité de quelques métaux lourds à l'aide du test *Daphnie*. *Techniques Sciences et Méthodes*, n° 6.
- Crine M., 1993. *Le traitement des eaux usées industrielles chargées en métaux lourds. Situation actuelle et perspectives de développement*. *Tribune de l'eau*. N° 56/11. Jan./fév.
- Cushine G., 1984. *Removal of metals from wastewater : neutralization and precipitation*, *Pollution Technology Review*, n° 107, Noyes Data Corp., Park Ridge, N.J.
- Förstner U. and G.T.W. Wittmann, 1983. *Metal pollution in the environment*. Springer Verlag, Berlin.
- Hockett L. and Mount K., 1996. *Use of metal chelating agents to differentiate among sources of aquatic toxicity*. *Environ. Toxicol. Chem.* 15 (10), 1687-1693.
- Iso, 1983. *Toxicité à long terme vis-à-vis des Daphnies, résultats de l'enquête « essai de reproduction »*, Iso/TC 147/SC. 5 GT. 2N. 17 p.
- Jorgensen CB., 1976. *August Pütter, August Krogh and modern ideas on the use of dissolved organic matter in aquatic environments*. *Biol. Rev* 51 : 291-328.
- Lalande M. and Pinel-Alloul B., 1986. *Acute toxicity of cadmium, copper and zinc to *Topocyclops prasinus mexicanus* (Cyclopoida, Copepoda) from three Quebec lakes*. *Environ. Toxicol. and Chem.*, 5 : 95-102.
- Maârouf M., Mazlani S., Pihan J.C. et Belkhadir M., 1994. *Comparaison de la sensibilité de deux crustacés : *Gammarus gauthieri* et *Daphnia magna*, à la toxicité létale des extraits de sédiments de quatre cours d'eau marocains*. *Annals Limnol.* 30 (3), 197- 207.
- OCDE, 1984. *Daphnia sp. Essai d'immobilisation immédiate et essai de reproduction sur 14 jours, ligne directrice de l'OCDE pour les essais de produits chimiques*. N° 202, 17 p.
- Oikari, Kukkonen and Virtanen, 1992. *Acute toxicity of chemicals to *Daphnia magna* in humic waters*. *The Science of the Total Environment*, 117/118, 367 - 377.
- Salonen K. and T. Hammar, 1986. *On the importance of dissolved organic matter in the nutrition of zooplankton in some lake waters*. *Oecologia* (Berlin) 68 : 246-253.
- Vasseur P., Bois F., Férard J.F., Rast C. and Larbaigt G., 1986. *Influence of physico-chemical parameters on the Mirotox Test Response*. *Toxicity Assessment : An International Quarterly*, 1 ; 283-300.