

وزارة التعليم العالي
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR

«O»

1Ex

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

Département : GENIE DE L'ENVIRONNEMENT

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

Projet de Fin d'Etudes

en vue d'obtenir un diplôme d'INGENIEUR D'ETAT

Thème

QUANTIFICATION DE LA POLLUTION, ENGENDREE
PAR LA TANNERIE MEGISSERIE DE
ROUIBA — REGHAIA
ESSAIS DE TOXICITE SUR POISSONS

Proposé par :

Mr R. KERBACHI
Mr S. SEMSARI

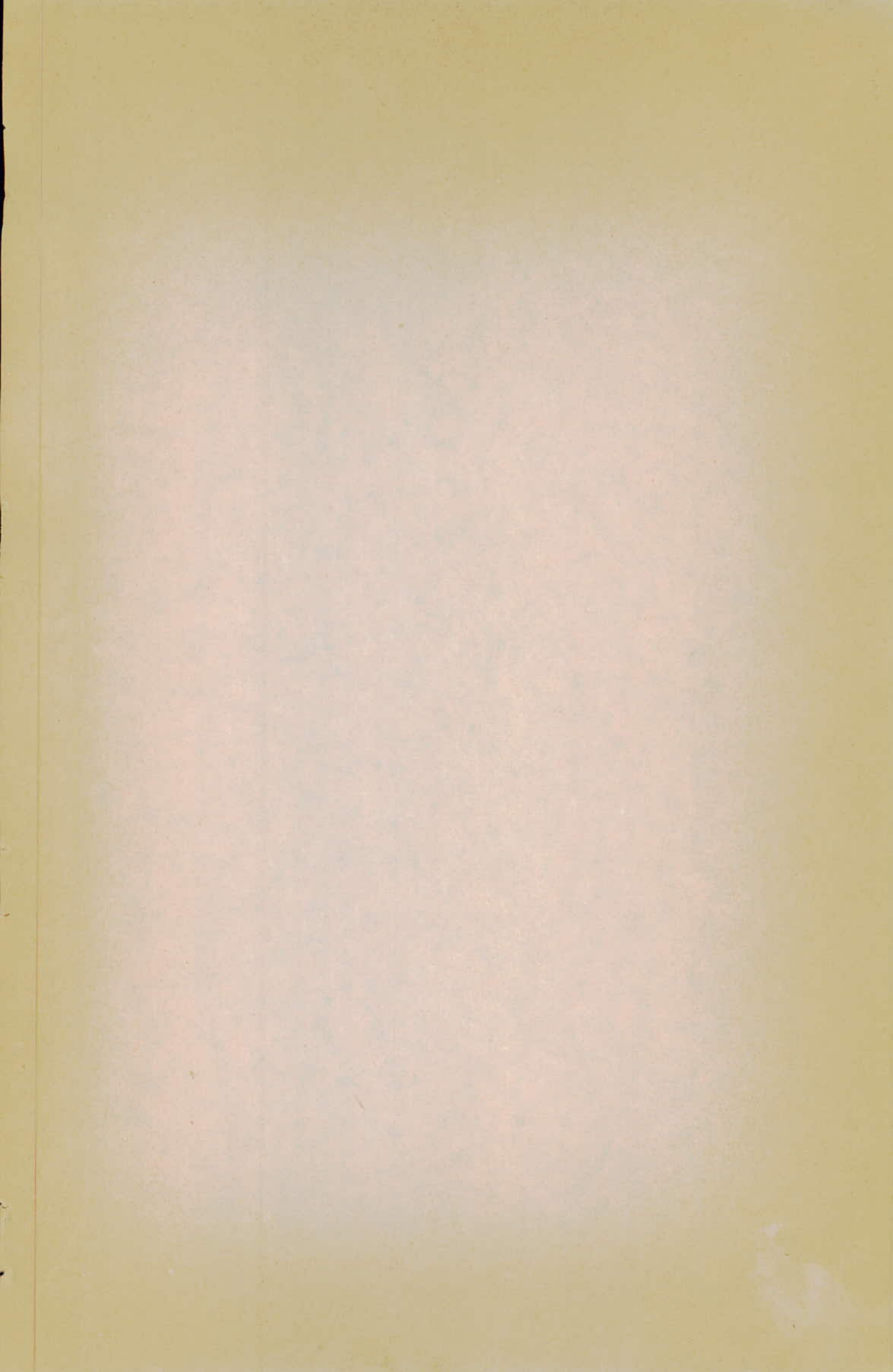
Etudié par :

S. BOULEKBACHE

Dirigé par :

Mr R. KERBACHI
Mr S. SEMSARI

PROMOTION 1989



وزارة التعليم العالي
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR

»O«

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

Département : GENIE DE L'ENVIRONNEMENT

المدرسة الوطنية المتكاملة للتقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

Projet de Fin d'Etudes

en vue d'obtenir un diplôme d'INGENIEUR D'ETAT

Thème

QUANTIFICATION DE LA POLLUTION, ENGENDREE
PAR LA TANNERIE MEGISSERIE DE
ROUIBA — REGHAIA
ESSAIS DE TOXICITE SUR POISSONS

Proposé par :

Mr R. KERBACHI

Mr S. SEMSARI

Etudié par :

S. BOULEKBACHE

Dirigé par :

Mr R. KERBACHI

Mr S. SEMSARI

PROMOTION 1989

DEDICACES

Je dédie ce modeste travail à :

Mes parents

mon frère et ma sœur

mon Oncle Mustapha et sa famille

à tous mes amis.

Remerciements

Nous remercions notre professeur Monsieur R. KERBACHI Docteur d'Etat, chef du Département Génie de l'environnement pour avoir bien voulu accepter d'être notre promoteur. Qu'il trouve ici l'expression de notre profonde gratitude pour l'aide précieuse et les conseils qu'il nous a prodigués tout au long de l'année.

Nous remercions également :

- M^{lle} SEMSARI, Co-promotrice
- M^r NAIT-CHERIF, chef de Département Laboratoire EPEAL de Kouba.
- Les Techniciens du Laboratoire de l'EPEAL de Kouba et plus particulièrement M^{lle} NASSIMA et AZEDINE pour leur précieuse aide.
- Le Personnel de l'Unité Tannerie - Mégisserie de Rouiba, les uns pour leur parfaite collaboration, les autres pour leur accueil chaleureux lors de nos visites à l'Unité.

Sans oublier :

- M^{lle} AHMANE, Secrétaire de Direction de l'Unité SAOUD Achou El. Harrach, pour le soin qu'elle a apporté à la présentation de ce modeste polycopié.
- M^r Nouar pour son aide précieuse

En fin, nous exprimons toute notre reconnaissance et gratitude à toutes les personnes qui ont participé ou aidé aussi bien de près que de loin à ce travail.

-SS- O M M A I R E -SS-

- I -	<u>INTRODUCTION ET BUT DE L'ETUDE</u>	1
- II -	<u>GENERALITE SUR LES PEAUX ET LEUR TRANSFORMATION EN CUIR</u>	2
II - 1 -	La Peau	2
II - 1-1	Constitution biochimique	2
II - 2 -	Le Process de transformation et la pollution qu'il engendre..	5
- III -	<u>PRESENTATION DE L'UNITE</u>	8
III - 1 -	Situation	8
III - 2 -	Volume de Production	8
III - 3 -	Procédé de fabrication	8
III - 3-1 -	<u>Atelier de Rivière</u>	8
III - 3-1-1	Reverdissage	9
III - 3-1-2	Délainage	9
III - 3-1-3	Epilage - pelenage	11
III - 3-1-4	Echarnage.....	11
III - 3-2 -	<u>Atelier de tannage</u>	11
III - 3-2-1	Déchaulage	11
III - 3-2-2	Confitage	11
III - 3-2-3	Dégraissage	12
III - 3-2-4	Picklage	12
III - 3-2-5	Tannage	12
III - 3-2-6	Retannage	12
III - 3-3 -	<u>Atelier de Finissage</u>	13
III - 3-3-1	Teinture.....	13
III - 3-3-2	Nourriture.....	13
III - 3-3-3	Acidification	13
III - 4 -	Produits utilisés	14
III - 5 -	Réseau d'assainissement	17
IV -	<u>ECOTOXICITE</u>	
IV - 1 -	Notion de Toxicité	19
IV - 2 -	Les phénomènes de toxicité. Particularités physiologiques du poisson.....	20
IV - 2-1 -	L'exposition au toxique	20
IV - 2-2 -	La cinétique du produit dans l'organisme.....	21
IV - 2-3 -	La Dynamique d'un produit toxique	21
IV - 2-4 -	Comportement du poisson dans les milieux toxiques	22

IV - 3 - Les Bases de mesures des toxicités 22

IV - 3-1 - Relation temps - concentration 22

- Toxicité aiguë
- Toxicité Sub-chronique
- Toxicité Chronique

IV - 3-2 - Relation effet concentration 23

- Concentration létale moyenne ou CL50
- Dilution limite
- Concentration minima mortelle

IV - 3-3 - Incidence des caractéristiques des sujets testés..... 24

IV - 3-4 - Incidence des composantes du milieu..... 24

- pH
- Température
- Oxygène dissous
- Gaz carbonique dissous
- Composition minérale de l'eau
- Mélange de toxique
- Produits de décomposition

IV - 4 - Méthodes de mise en évidence d un effet toxique..... 27

IV - 4-1 Principes généraux des tests d écotoxicité en milieu aquatique utilisés en laboratoire..... 27

IV - 4-2 Principaux tests d écotoxicité aiguë en eau douce..... 28

- V - LES TOXIQUES DANS LES REJETS DE LA TANNERIE..... 30

- V - 1 - Le chrome 30
- V - 2 - Les sulfures..... 34
- V - 3 - L'Azote..... 35
- V - 4 - Le pétrole 36

VI - LA VALUATION DE LA POLLUTION DES EFFLUENTS..... 37

- VI - 1 - Prélèvements et échantillonnage..... 37
- VI - 2 - Paramètres étudiés..... 37
- VI - 3 - Résultats des analyses..... 39
- VI - 4 - Normes des rejets..... 44
- VI - 5 - Interprétation des résultats..... 44

VII - LES ESSAIS DE TOXICITES : 49

- VII - 1 - But et Principe du test sur poisson..... 49
- VII - 2 - Le matériel biologique..... 49
- VII - 3 - La réalisation des essais..... 49
- VII - 4 - Etudes ecotoxicologiques..... 50

Figure n° 1 : Coupe Longitudinale de la peau.....	4
n° 2 : Schéma du process de fabrication du cuir.....	7
n° 3 : Position géographique de l'Unité.....	10
n° 4 : Réseau d'assainissement de l'Unité et Points de prélèvements	18
n° 5 : Dispositif expérimental des essais de toxicités.....	51
n° 6 : Représentation graphique du test sur bain de tannage.....	54
n° 7 : " " " " " " " " Pelain	57
n° 8 : " " " " " " " sur $K_2 Cr_2 O_7$	59
 Tableau n° 1 : Produits chimiques.....	 15
n° 2 : CL 50 - 96 H en Cr^{+6}	24
n° 3 : Principaux organismes retenus pour les tests de toxicité.....	29
n° 4 : Effet du chrome trivalent.....	31
n° 5 : " " " hexavalent.....	32
n° 6 : Besoins en eau.....	38
n° 7 : Résultats des analyses des prélèvements de la trempe.....	40
n° 8 : " " " " du tannage.....	42
n° 9 : " " " " " pelain.....	41
n° 10 : " " " " " du l'exutoire.....	43
n° 11 : Normes des rejets.....	44
n° 12 : Résultats des essais de toxicités sur bain de tannage.....	50
n° 13 : 1er essai " " " pelain.....	55
n° 14 : 2è essai " " " pelain.....	55
n° 15 : Essai de toxicité sur $K_2 Cr_2 O_7$	58
n° 16 : Résultats obtenus lors des essais de toxicités.....	60
n° 17 : Charge polluante des effluents testés.....	60

I - INTRODUCTION ET BUT DE L'ETUDE :

L'accroissement accéléré de la contamination des systèmes aquatiques au cours des Vingt dernières années, ainsi que la modification progressive de la nature des pollutions qui, d'organiques et biodégradables, deviennent de plus en plus chimiques et toxiques à court ou long terme, ont contribué à faire de la détermination de la qualité biologique des eaux l'une des tâches quotidiennes des organismes d'application et l'un des principaux soucis de la recherche hydro-écologique.

La détermination de la qualité biologique d'un système aquatique ou de son degré de pollution, trouve ses bases dans l'étude des effets des polluants sur l'ensemble des organismes vivant dans les eaux douces.

Les méthodes biologiques, malgré leur imperfections, présentent l'avantage sur les analyses physico-chimiques de permettre la détection, l'évaluation de l'intensité et de l'extension des polluants dans un milieu récepteur quelle que soit la nature de la pollution et du milieu considéré. En effet, dans les cas de plus en plus nombreux de pollutions chimiques particulières (micropolluants), la détermination de l'effet biologique global est beaucoup moins aléatoire que le dosage de substances de nature généralement inconnue et dont les concentrations sont excessivement faibles dans le support aqueux.

Parmi ces méthodes biologiques, les tests de toxicités prennent une place importante et, sont pratiqués en laboratoire sur les toxiques purs et sur les effluents, ou dans les milieux récepteurs.

La présente étude se propose de déterminer les effets toxiques des rejets de la tannerie - mégisserie de ROUIBA. Pour ce faire, nous envisageons dans un premier temps, d'évaluer la charge polluante des rejets engendrés par cette industrie, et plus particulièrement la connaissance de l'ampleur des déversements en sulfures et en chrome.

On essayera, dans un deuxième temps, d'évaluer les conséquences néfastes de ces rejets sur la faune aquatique.

Cette évaluation consistera à déterminer les effets toxiques de ces déversements vis-à-vis d'un poisson aquatique.

L'espèce testée est un poisson d'eau douce, à savoir le *Brachydanio rerio*, recommandée par la norme française AFNOR T90-303.

II - GENERALITES SUR LES PEAUX ET LEUR TRANSFORMATION EN CUIR :

La Tannerie - Mégisserie est une industrie dont le rôle est de transformer une matière très putrescible, la peau, en cuir dont la caractéristique essentielle est l'imputrescibilité acquise lors d'une opération appelée Tannage.

Ce dernier consiste en une stabilisation chimique des groupements réactifs du collagène (Elément constitutif principal du derme) réalisée à l'aide d'agents minéraux (tanins minéraux, tels que les sels de chrome) ou organiques (tanins végétaux, synthétique, etc...).

La fabrication du cuir est réalisée par une succession d'opérations très différentes et interdépendantes que nous représentons schématiquement en figure 2.

II - 1 La Peau :

Organe recouvrant le corps des vertèbres, la peau se compose de :

- L'épiderme
- Le derme
- et l'hypoderme ou le tissu sous-cutané (1).

L'épiderme est une membrane mince formant la zone externe de la peau, dont la couche superficielle est morte et cornée : Poils... (2).

Le derme est la partie comprise entre l'épiderme et la base des follicules pileux. Il est constitué d'un enchevêtrement serré de fibres très fins (3). Cette couche s'appelle la fleur du derme. Le reste du derme est un feutrage plus lâche de fibres plus grosses ; c'est la chaire du derme.

L'hypoderme, riche en tissu adipeux, est un feutrage de fibres plus lâche et qui sont disposées horizontalement. On retrouve entre ces fibres les cellules grasses et la viande (3).

II - 1-1 Constitution biochimique :

Tous les éléments de la peau, sauf les matières grasses du tissu sous-cutané, sont constitués de protéines comme la plupart des tissus d'origine animale ou végétale.

L'ne protéine est le résultat de la combinaison d'acides aminés entre-eux. Elle est caractérisée par la présence de la fonction amine (NH_2), et de la fonction acide ($-\text{COOH}$).

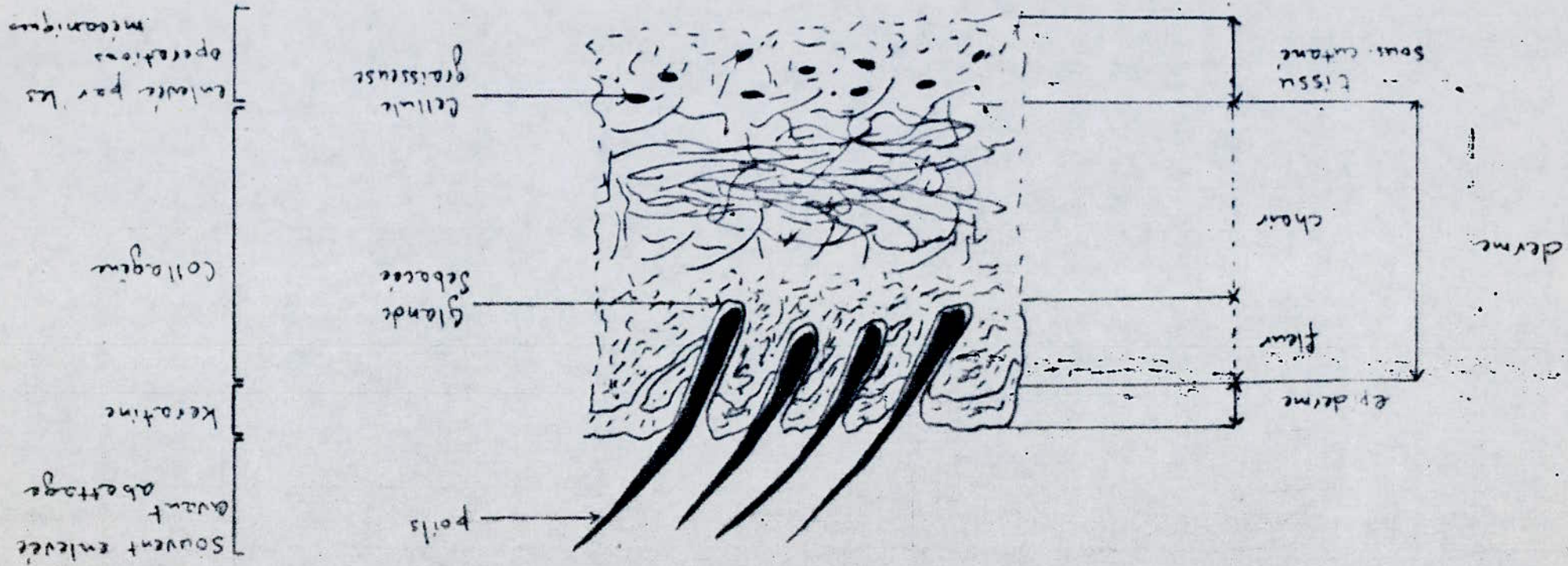
L'épiderme et les poils sont constitués par une protéine appelée Keratine.

Les fibres blanches du derme sont constituées d'une protéine appelée : Collagène.

Les fibres constituant le feutrage du tissu sous-cutané sont aussi des fibres blanches ayant la même composition que celles du derme. (1)

La figure (1) représente une coupe longitudinale de la peau.

fig 5 - Coupe longitudinale de la peau



Couche:

II - 2 Le Process de transformation et la pollution qu'il engendre :

Le tannage des peaux, qui fut jadis une activité artisanale, a été énormément développé et très profondément modifié au début du Vingtième Siècle par l'application des principes scientifiques et par l'apparition de la chimie du tannage au chrome et des colorants en particulier.

Avec l'explosion de l'industrie chimique, un virage a donc été pris vers les années 1900 avec les substitutions des procédés de fabrication utilisant de nombreux produits naturels (Tanins végétaux, etc...) par des produits chimiques.

En outre, la mise en oeuvre des tonneaux rotatifs et la généralisation des machines en remplacement du travail manuel a permis une augmentation notable des rendements donnant ainsi un essor à l'industrie du cuir.

Le cuir, matière hétérogène, est le produit fini de la peau qui a subi une série d'opérations dont la plus importante est le tannage suite desquelles la substance acquiert la propriété la plus essentielle : L'imputrescibilité. Par ailleurs, des opérations pré et post-tannage sont nécessaires pour conférer au cuir son aspect marchand si recherché ; ces opérations sont d'ordre chimiques et mécaniques et seront détaillées dans la présentation de l'Unité.

L'industrie du cuir se caractérise, avec les technologies de fabrication actuelle, par une pollution non négligeable. Cette dernière se situe au niveau des effluents et des déchets solides.

Toute une partie de traitement de la peau se déroule en phase aqueuse. Il en résulte un rejet important d'eau résiduaires (plus de 100 M3 d'eau /t de peaux ovins traitées). (4). Les eaux sont chargées principalement de protéines solubles éliminées de la peau et des excès de produits chimiques mis en oeuvre.

En effet, le trempage et lavage des peaux parfois très salées, sont à l'origine des eaux fortement chargées en sels minéraux, substances organiques et parfois de collagène dégradée et autres substances qui souillaient la peau.

Les eaux résiduaires d'épilage - pelanage sont riches en matières en suspension, chaux, débris organiques et poils. Elles renferment également des substances en solution, des sulfures et des protéines. Enfin, elles sont fortement alcalines.

Les eaux d'écharnage sont aussi alcalines, riches en débris organiques et sels minéraux. Par contre, les eaux du picklage sont très acides et fortement salines.

Les eaux résiduaires de tannage au chrome sont acides, et contiennent du chrome trivalent et des sels minéraux. Elles représentent un faible volume par rapport à l'ensemble des effluents d'une tannerie. Quant aux eaux résultantes des opérations qui suivent le tannage et le retannage, elles sont faiblement polluées. Elles contiennent des sels ainsi que des traces de matières tannantes, de colorants et de matières grasses.

Nous résumons en Fig.(2). Schématiquement le diagramme général de fabrication du cuir à partir des peaux d'ovins ainsi que la nature des rejets engendrés.

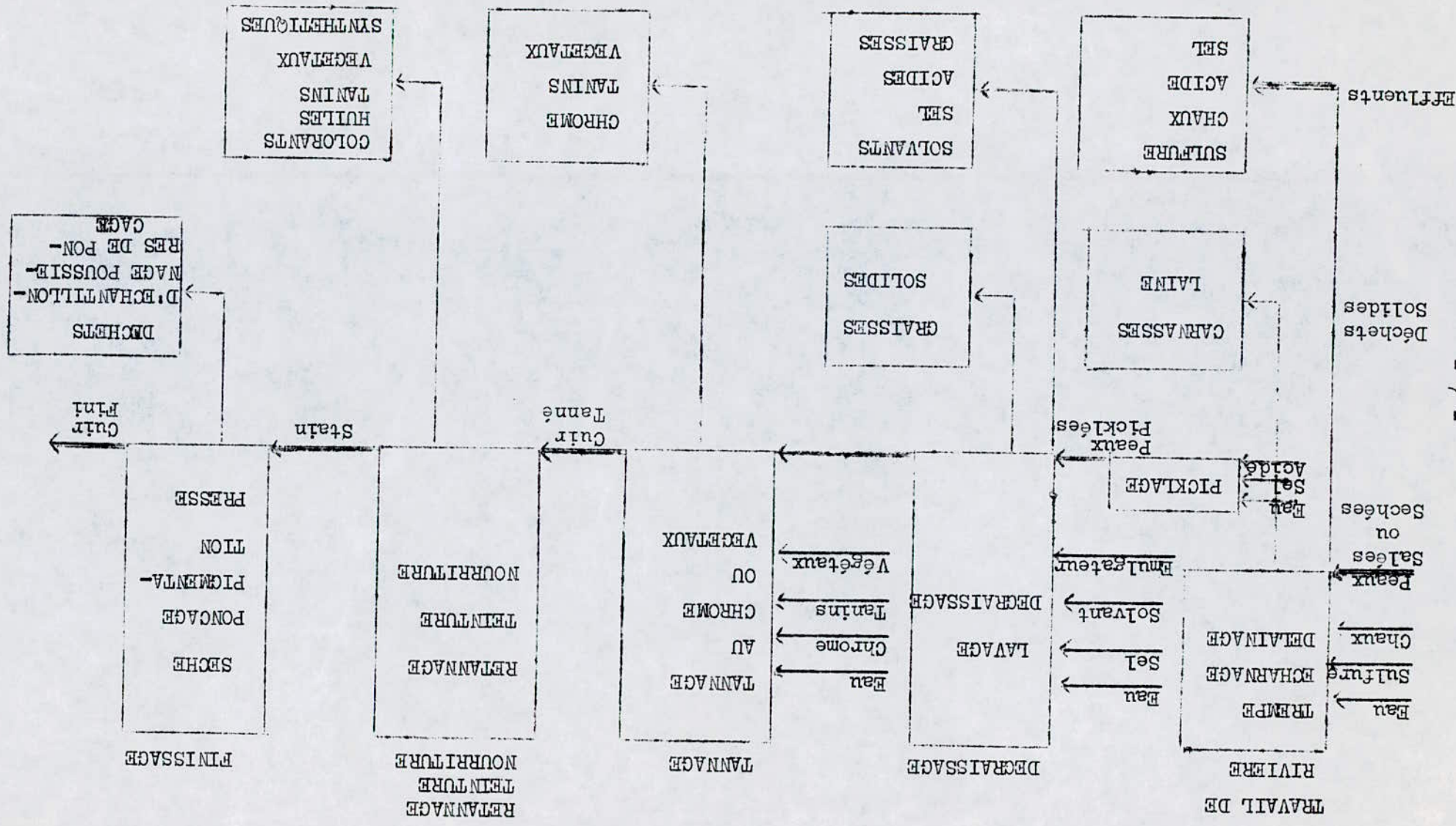


FIG. 2 - () DIAGRAMME DE FABRICATION OVINS D'UNE MEGISSERIE ET NATURE DES REJETTS POLLUANTS (3).

Un deuxième aspect non négligeable de la pollution en tannerie concerne la destination finale des déchets non tannés. Le plus souvent, ces déchets sont transportés en décharge ou dans le meilleur des cas, livrés à des fabriques de gélatines ou de colle. Néanmoins, vu leur nature et leur composition chimique, ces déchets peuvent être recyclés et revalorisés et deviennent ainsi objet de plusieurs recherches qui s'orientent vers l'agriculture (Utilisation de l'azote du cuir comme engrais), vers l'industrie du carton - cuir, la récupération des protéines, la fabrication des produits cosmétiques, de peintures à l'huile et la Production de biogaz (4).

III - PRESENTATION DE L'UNITE :

III - 1 - Situation :

L'Unité Mégisserie de Rouiba est située à la limite Ouest de la zone industrielle, en bordure Sud de la route Nationale n° 5. La Fig. 3 présente la position géographique de l'unité au sein de la zone industrielle Rouiba - Réghaïa.

Cette industrie a commencé à produire en 1966 en traitant des peaux de bovins, d'ovins et de caprins. Actuellement, elle s'est spécialisée dans le travail des peaux d'ovins.

III - 2 - Volume de Production :

La quantité de peaux traitée à la mégisserie de Rouiba s'élève actuellement à 7.000 peaux par jour avec 5 Jours de travail par semaine, pour un effectif de 500 Personnes environ.

En cette période de mutation sociale, l'unité a accusé plusieurs arrêts de travail perturbant ainsi le volume de production. L'atelier de traitement des peaux en fourrures est lui aussi en arrêt et n'a pas fait donc l'objet de notre travail.

III - 3 - Procédés de Fabrication dans l'Unité :

Les peaux qui arrivent à la mégisserie de Rouiba, sont des peaux salées et séchées. Ces peaux locales, collectées à travers le territoire, sont le matériau de travail de l'Unité.

III - 3-1 - Atelier de Rivière :

L'Atelier de rivière englobe les opérations qui consistent à préparer la peau à recevoir les matières tannantes.

III - 3-1-1 - Trempe ou Reverdissage :

()ette opération a pour but essentiel de faire reprendre à la peau brute l'eau qu'elle a perdue au cours de sa conservation.

La trempe a également pour objectif l'élimination des substances étrangères telles que le sang, crottes, microorganismes, etc... Elle se fait dans des coudreuses (Cuves semi-cylindriques) et dure 48 Heures pour les peaux salées et 24 Heures pour les peaux salées vertes ; les peaux sont ensuite étalées sur des plateaux pour égouttage.

III - 3-1-2 - Délainage :

()'est une opération qui consiste à détacher la laine de la peau. Elle se fait mécaniquement par des délaineuses.

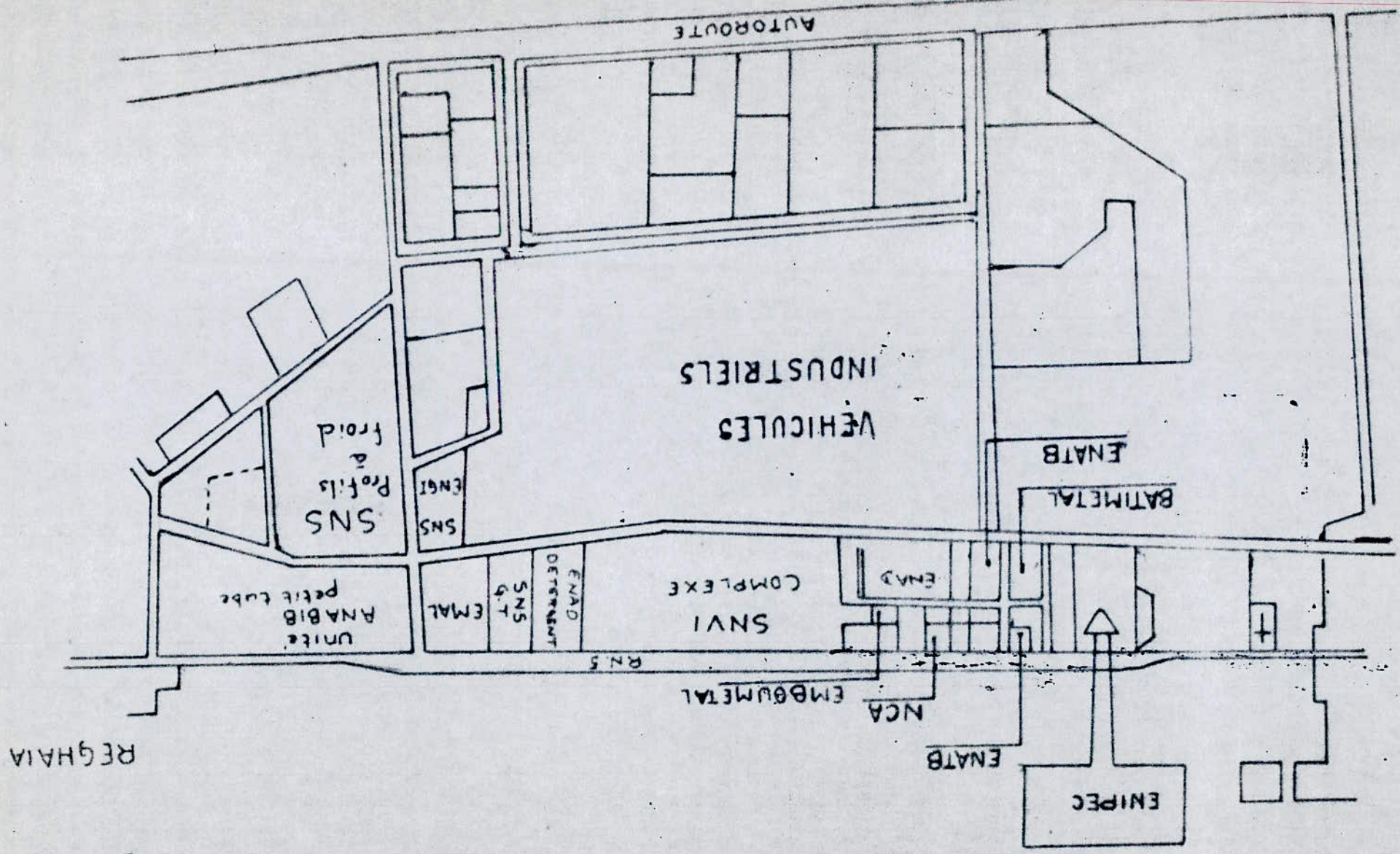
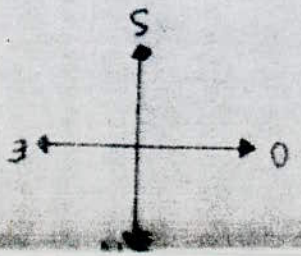


fig 2: Zone Industrielle de Rouiba-Reghaia
 Echelle: 1/20.000



III - 3-1-3 - Epilage - Pelanage :

L'épilage est une action chimique qui dégrade plus ou moins fortement l'épiderme.

Le pelanage est une action chimique sur les fibres blanches (Collagène) du derme provoquant une hydrolyse plus ou moins importante de celles-ci.

L'épilage et pelanage se produisent simultanément dans des coudreuses de 6000 Litres dans lesquelles on ajoute les produits suivants :

- 4000 Litres d'eau ;
- 30 Kgs de chaux ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) ;
- 15 Kgs de Sulfures (Na_2S) ;

III - 3-1 - 4 - L'écharnage :

Cette opération se fait mécaniquement avec utilisation d'eau. Elle consiste à éliminer les résidus épidermiques et les résidus de chaires pour faciliter la pénétration des produits de tannage.

III - 3-2 - Atelier de Tannage :

Le tannage est l'opération la plus importante du procédé de fabrication et détermine la qualité du cuir fini.

Cet Atelier comprend plusieurs étapes de traitements.

III - 3-2-1 - Le Déchaulage :

Les opérations précédentes ont éliminées, d'une part, l'épiderme et le tissu sous-cutané, et d'autre part, ont rendues les peaux alcalines et gonflées. Or, les matières tannantes agissent en milieu acide ; il est donc nécessaire de neutraliser les peaux en les amenant au voisinage du point isoélectrique ($\text{pH} \approx 4$) et au minimum de gonflement.

De ce fait, on procède au déchaulage en ajoutant des acides (HCl , H_2SO_4) ou des sels d'acides (Sulfate de Sodium, Sulfate d'Ammonium). Parfois, ces sels sont remplacés par l'Ammonitrate en quantité de 8 % / Poids des peaux. Le déchaulage s'effectue en foulons.

III - 3-2-2 - Le Confitage :

C'est dans le bain de déchaulage que se déroule le confitage. Ce dernier consiste à faire macérer les peaux pendant quelques heures afin d'éliminer les fibres élastiques et de donner aux peaux une grande souplesse.

Cette opération s'effectue par addition de 0,05 % du poids des peaux d'Oropon ON₂ (Enzymes).

III - 3-2-3 - Dégraissage :

Cette opération a pour but l'élimination des matières grasses excédentaires en ajoutant à sec une solution de pétrole et une solution de " Sandozine " (Emulgateurs). On procède, en fin d'opération, à une évacuation et au rinçage des peaux.

III - 3-2-4 - Picklage :

—)u cours de cette opération, on acidifie les peaux jusqu'à un pH égal à 3 au moyen d'acide, pour faciliter la pénétration des sels chromiques et leur meilleur répartition dans le tissu dermique.

Les produits utilisés dans chaque foulon sont :

- 80 % d'eau par rapport au poids des peaux ;
- 10 % de Sel (Na Cl) par rapport au poids des peaux ;
- 0,7 % d'acide sulfurique (H₂ SO₄) ;
- 0,5 % d'acide formique (HC O₂H).

La durée de cette opération est de 3 heures.

—)oujours dans le même foulon, sans évacuer le bain, on ajoute pour l'opération tannage du chrome.

III - 3-2-5 - Tannage :

—)prés avoir subi toutes les opérations précédentes, la peau est prête à être tannée.

Le tannage consiste en une réaction chimique entre les matières tannantes et les groupements réactifs du collagène.

Cette opération rend le cuir imputrescible et résistant à la dégradation par des mécanismes physiques ou biologiques.

Les matières tannantes sont :

- 2 % Chromosol B : 26 % Cr₂ O₃
- 4 % Bychrome A : (Chrome antobasifiant).

III - 3-2-6 - Le retannage :

Les peaux tannées sont abondamment lavées avec l'eau à 150 % par rapport au poids des peaux et un émulateur à 0,05 % . Le retannage est un complément de tannage. Les produits utilisés sont :

- 150 % d'eau à 37° C.
- 4 % de Chromosol B.

Après 90 mn de rotation, il ya vidange du bain. On renouvelle ce dernier avec :

- 80 % d'eau
- 1 % Formiate (Produit basique), rotation 15 mn
- 1,5 % de bicarbonate (produit basique), rotation 30 mn.

Cette opération est appelée neutralisation. Elle a pour but de fixer totalement le chrome et d'élever le pH à 5,5 - 6. Elle permet également une meilleure pénétration des colorants et des huiles.

III - 3-3 - Atelier de Finissage :

La peau, ainsi tannée, subit dans cet atelier les dernières opérations avant d'être délivrée au magasin de vente.

L'Atelier de finissage comprend les opérations suivantes :

III - 3-3-1 - Teinture :

Cette opération consiste à donner la couleur voulue au cuir. Elle se fait à sec avec :

- 1 % d'ammoniaque (NH_4OH) ;
- 4 % de colorants.

III - 3-3-2 - Nourriture :

Le but de la nourriture est de graisser le cuir et d'augmenter sa résistance à la déchirure par un mélange :

- d'eau à 65 %
- des huiles.

III - 3-3-3 - Acidification :

Toujours dans le même bain, on ajoute :

- de l'acide formique à 0,50 % par rapport au poids du cuir (rotation 15 mn) ;
- du KM 11 à 0,25 % par rapport au poids du cuir (rotation 15 mn).

Toute ces étapes de production montrent ainsi que la fabrication du cuir se fait de manière discontinue, où les diverses étapes nécessitent des durées de traitements très longues (de 4 Heures à 36 Heures). Le rinçage et les vidanges des différents bains, foulons et coudreuses de traitement se feront aussi de manière intermittente.

Le mode de rejet de concentré engendrera nécessairement des nuisances plus élevées que dans le cas des rejets continus et homogènes dans ses teneurs en polluants.

III - 4 - Produits utilisés :

Le tableau n° 1 donne les produits chimiques utilisés dans la mégisserie de Rouiba. Les quantités utilisées annuellement en période de production maximale sont :

- 220 T/An de Sulfure de Sodium
- 220 T/An de Chaux
- 90 T/An d'acides
- 290 T/An de Chrome
- 140 T/An d'huiles sulfanées
- 60 T/An de colorants.
- 385 T/An de pétrole et Solvant
- 40 T/An de polymère
- 220 T/An de divers sels (NH_4Cl , NaCl , etc...).

DESIGNATION DES PRODUITS	PRODUITS UTILISES	CONSOMMATION KG/T DE PEAUX
Trempe	Anti-Septique KMN	0,53
	Mouillant Sandozine	1,9
Enchancenage	Sulfure de Sodium	58,3
	Chaux	83,3
Pelannage	Sulfure de Sodium	640
	Chaux	906,7
Déchaulage	Ammonitrate	60
	Mouillant Baynol D	112,5
Onfitage	Oropon (ON ₂)	0,45
Dégraissage	Pétrole	300
	Mouillant BAY NOLD	28,5
Picklage	Chlorures de Sodium	150
	Acide formique	6
	Acide Sulfirique	10,5
Tannage	Sulfate de Chrome	45,0
	Chronitome MS	178,3
	Anti-Septique KM 11	3,75
Lavage	Sandozine NIL	0,79

- TABLEAU 1 : PRODUITS CHIMIQUES UTILISES DANS LA MEISSERIE DE
ROUIBA (SOURCE ENIPEC)

DESIGNATION	PRODUITS UTILISES	CONSUMMATION KG/T DE PEAUX
Retannage	Chromitan M.S	40
	Rellasan G.F.	20
Neutralisation	Formiade de Sodium	10
	Bicarbonate de Sodium	15
Nourriture	Olinoi 85	60
	Olinoi DL	30
	Pelason G.F	10
	Acide formique	15
Teinture	Ammoniaque	25
	Colorant anionique	80,5
	Acide Formique	15
	Acide acétique	20
	Colorant basique	5
	M;mosa	20,25
Pigmentation	Pigment	30,83
	Cascine	0,17
	Cire	8,17
	Résine souple	23
	Résine médive	19,9
	Penctrateur	6,7
	Toucher gras	4,8
Fixation	Laque WS	15,3

III - 5 - Le Réseau d'Assainissement :

L'évacuation des eaux résiduaires se fait par un système d'égout unitaire. Actuellement, elles rejoignent les autres effluents en passant par le by-pass de l'ouvrage de traitement abandonné.

La Fig. 4 montre le réseau d'assainissement de l'Unité de Rouiba.

- IV - 1 /) / NOTION DE TOXICITE :

On dit qu'une substance est toxique lorsque sa présence, à une concentration donnée dans le milieu considéré, ou bien son absorption à une dose donnée, entraîne chez les organismes vivants des perturbations des fonctions métaboliques ou physiologiques susceptibles d'aboutir à la mort (5).

Toutefois, cette notion de toxicité est assez vaste : Toute substance est un toxique potentiel, y compris celles qui sont nécessaires à la vie tels que : le carbone, l'azote ou l'oxygène.

Une substance ne devient donc toxique que lorsqu'elle atteint ou dépasse une "Concentration - Seuil" ou une "Dose - Seuil" dans le milieu où elle est rejetée ou dans l'organisme où elle est absorbée.

C'est ce qui traduit dans le célèbre principe de Paracelse (1493 - 1541) : " C'est la dose qui fait le poison " (5).

La mise en évidence des effets toxiques vis à vis des organismes constituants les écosystèmes aquatiques est un problème difficile.

En effet, dans les eaux douces, saumâtres ou marines, vivent de très nombreuses espèces (Bactéries, algues, protozoaires, rotifères, vers, mollusques, crustacés, insectes, poissons, végétaux...) dont les sensibilités aux toxiques et les possibilités d'adaptation sont différentes. (6). La destruction d'une seule de ces espèces peut bouleverser tout l'écosystème. Et si l'on voulait prévoir les nuisances d'un polluant ou d'un effluent, il faudrait théoriquement évaluer ses effets vis à vis de tous les êtres vivants présents dans les milieux récepteurs. Ce qui est évidemment impossible. On a donc cherché un compromis entre l'idéal théorique et la solution la plus simple qui consiste à ne retenir qu'un seul organisme : Il s'agit de choisir généralement quatre (04) espèces vivants dans les eaux douces, choisies de manière à couvrir une intervalle aussi large que possible dans la classification : un protiste procaryote (bactérie); un protiste eucaryote (l'algue); un animal invertébré (Daphnie); un animal vertébré (Poisson). (6)

Le substrat biologique que nous utiliserons pour nos études de toxicité étant le poisson, nous présenterons dans ce qui suit surtout la description de la toxicité et des effets toxiques sur cet indicateur.

- IV - 2 / LES PHENOMENES DE TOXICITE. PARTICULARITES PHYSIOLOGIQUES DU POISSON

On distingue, dans les mécanismes d'intoxication, trois stades différents :

- L'exposition d'un organisme au toxique ;
- La cinétique du produit dans l'organisme (absorption, distribution, métabolisme, excrétion) ;
- La dynamique du produit ou de ses métabolites dans l'organisme.

- IV - 2 - 1 : / L'exposition au toxique :

Les poissons sont sous la dépendance étroite de l'eau qui les supporte : Elle leur apporte l'oxygène nécessaire à leur respiration, transporte les sels minéraux indispensables à leur constitution, véhicule leurs déchets.

Lorsque cette eau est contaminée, le poisson peut déceler la substance en cause et se réfugier dans un secteur épargné par le flux toxique ; sinon, il peut subir une intoxication par les deux voies d'échanges qui le relie au milieu extérieur : Les branchies et l'appareil digestif (7). La nature et l'importance de cette intoxication dépendent de la forme sous laquelle se trouve le toxique : Dans le cas d'un acide ou d'une base faible, quelle est la proportion de sa fraction non dissociée ? Le toxique inanimé est-il susceptible de réagir avec d'autres molécules, de s'hydrolyser, de subir une photolyse ou une biodégradation ? Les réponses à ces questions conditionnent l'ensemble du processus dit : " d'intoxication ". (7).

- IV - 2 - 2 : / a Cinétique du produit dans l'organisme :

L'entrée d'un toxique dans un poisson peut s'effectuer par deux voies

- L'ingestion orale d'aliments ou d'eau contaminés ;
- La diffusion du sang au travers de l'épithélium branchial (et de la vésicule vitelline dans le cas des alevins).

Les branchies d'un poisson sont formées de feuillets disposés par paires sur l'arc branchial et constitués de lamelles branchiales ; celles-ci se réduisent à deux couches épithéliales par des cellules de soutien, entre lesquelles circule le sang.

L'eau transite entre les étroites fontes interlamellaires et peut échanger certaines substances avec le sang du poisson.

Une partie de cette eau et de ses constituants sont filtrés au travers des branchies, car la pression osmotique interne du sang des téléostéens d'eau douce est plus élevée que celle de leur milieu environnant (7).

Du fait de cette entrée continuelle d'eau, la voie majeure de pénétration des toxiques est le passage au niveau de l'appareil branchial ; seules les intoxications par concentration d'une substance polluante dans les organismes d'un niveau trophique inférieur peuvent se produire par voie digestive ; en effet, la consommation d'un maillon d'une chaîne alimentaire peut avoir de graves conséquences si les seuils de toxicité pour le maillon suivant sont atteints. Cela se traduit soit d'une bio-accumulation, ou soit d'une bio-amplification.

IV - 2 - 3 - la dynamique d'un produit toxique :

Pour exercer son action, une molécule toxique doit entrer en interaction avec son "Récepteur", correspondant à une entité structurale composée de constituants ayant une complémentarité avec les groupements de la molécule toxique (7). Les interactions entre toxique et récepteur sont souvent très spécifiques, comme c'est le cas dans les mécanismes d'intoxication suivants :

- a - L'action au niveau des structures cellulaires de base : Elle peut s'exprimer par des effets :

- Mutagènes : Lorsque le toxique entraîne une modification de la structure de l'A.D.N.

- Cancerigènes : Lorsque les mécanismes de régulation de la cellule sont perturbés ;

- Cytostatiques : Lorsque la substance toxique inhibe les synthèses d'A.D.N, d'A.R.N, ou celles de protéines cellulaires (7).

- b - L'action sur les systèmes enzymatiques : à différents niveaux du métabolisme d'un organisme. Les métaux lourds présentent une grande affinité pour les enzymes à groupement sulfhydrile (SH) et interfèrent avec leur activité (7). En outre, il a été établi qu'il existe une corrélation significative entre la toxicité de nombreux métaux à l'égard du Daphnia-magna et la solubilité des sulfures métalliques correspondants, montrant ainsi l'importance que revêt l'affinité de ces métaux pour les groupements (SH). Cette propriété a été confirmée par les travaux de Boutet et Chaisemartin sur les écrevisses (7).

- c - Perturbation des mécanismes de transport de l'oxygène :

Ce transport se fait par les pigments sanguins ; les nitrites par exemple agissent sur l'hémoglobine, l'empêchant d'accomplir sa fonction de transporteur d'oxygène vers les tissus.

[-] cette liste, non exhaustive, des principales interactions entre les molécules et leurs récepteurs, il faut ajouter certains mécanismes d'intoxications moins spécifiques. C'est le cas de l'action irritante, inflammatoire ou dénaturante de certains toxiques (détergents, sels de métaux lourds...) sur les couches cellulaires et tout particulièrement les cellules épithéliales branchiales, lors de la pénétration de ces substances dans les poissons.

- IV 2 - 4 Comportement du poisson dans les milieux toxiques :

[] On attribue souvent au poisson un certain "sens du danger" lui permettant d'éviter les secteurs où sa vie serait menacée. Si les poissons reconnaissent bien les goûts et odeurs "naturels" qui leur permettent de déceler la présence d'un aliment ou d'un ennemi, il n'en est pas de même en ce qui concerne les produits chimiques d'origine artificielle (7), ce qui rend difficile d'apprécier la capacité de détection d'une substance par le poisson en l'absence d'une réaction de fuite ou d'attraction. Par ailleurs, le comportement du poisson vis à vis des toxiques est très variable selon leur nature. Ainsi, les Salmonidés ont une réaction de fuite très nette devant les solutions de sulfate de zinc, à des doses sublétales ; par contre les phénols, bien que détectés, n'induisent pas de réaction marquée de fuite à aucune concentration. Avec des toxiques comme le Chlore ou les détergents, les Salmonidés présentent un comportement en apparence paradoxal (7). En outre, le "Stress" manifesté par le poisson dans un milieu agressif, se traduit par des mouvements violents et désordonnés.

- IV - 3 - Les bases de la mesure des toxicités :

IV - 3-1 - Relations Temps - concentration :

[] Les poissons baignant dans le milieu pollué sont soumis à des échanges permanents avec lui. Par conséquent, la dose toxique absorbée est inconnue mais peut être considérée comme proportionnelle à la concentration du toxique dans l'eau (excepté le cas d'une intoxication par la voie digestive) et à la durée de l'exposition au toxique (7).

[] Le temps nécessaire à la réalisation d'un effet donné permet d'évaluer les toxicités ; dans l'étude de ces relations temps - effet trois (03) niveaux sont plus spécialement utilisés.

- a - Toxicité aiguë (ou à court terme) :

Elle résulte de l'absorption unique d'une forte dose ou du maintien d'un organisme vivant pendant un temps relativement court dans un milieu renfermant une concentration donnée de la substance à étudier. La mesure est en général, celle d'un effet létal (provoquant la mort). (1).

- b - Toxicité sub-chronique (ou à moyen terme) :

Elle résulte de l'administration de doses ou de maintien de l'organisme dans un milieu donné renfermant une concentration définie en substance à étudier pendant des durées atteignant au moins 10 % de la durée de vie de l'organisme étudié. La mesure peut être celle d'un effet létal ou sublétal tels que modification de croissance, de comportement etc... (1).

- c - Toxicité chronique (ou à long terme) :

Elle résulte de l'administration de faibles doses pendant de longues périodes ou du maintien prolongé ou répété d'un organisme dans un milieu donné, renfermant une concentration définie en substance pendant une durée au moins égale à la vie de l'organisme étudié.

Il s'agit là d'une forme de toxicité particulièrement insidieuse, conduisant à des symptômes graves et souvent irréversibles. Outre les effets létaux, on observe souvent des modifications de la croissance et du comportement et quelquefois, des effets cancérogènes ou mutagènes (1).

- IV - 3-2 - Relation effet - concentration :

C'est la détermination de la concentration en toxique nécessaire pour atteindre un effet donné.

- a - Concentration létale moyenne ou CL50 :

C'est la concentration à laquelle 50 % des sujets testés meurent pendant la durée de l'expérience.

Elle est parfois exprimée sous la forme de "Tolérance limite moyenne" ou "Tlm". Cette appellation convenant mieux d'ailleurs, pour définir l'action de certaines composantes du milieu comme la température.

- b - La dilution limite :

() est la plus forte concentration supportée sans dommage apparent pendant la durée de l'expérience qui comporte d'abord un temps défini de mise en contact avec la solution toxique et ensuite un temps défini de séjour en eau pure (7)

- c - La concentration minima mortelle :

() est la plus faible concentration susceptible d'entraîner la mort des sujets testés pendant la durée de l'expérience (7).

IV - 3-3 - Incidence des caractéristiques des sujets testés :

Il est bien connu que les diverses espèces de poissons ont des sensibilités différentes aux toxiques. Certaines comme la carpe ou le carassin apparaissent particulièrement résistants aux agressions du milieu ; les Salmonidés sont par contre plus sensibles.

À l'intérieur d'une même espèce, les variations individuelles sont importantes ; la taille et surtout le stade de développement interviennent également (les alevins vésiculés sont généralement beaucoup plus sensibles que les adultes). (8).

ESPECES	CL 50 - 96 h en Cr ⁺⁶
Carassin doré	4,10 ppm
Guppy	3,33 ppm
Epinoche	4,76 ppm

Tableau n° 2 : CL50 - 96 h en Cr⁺⁶ pour différentes espèces (5)

IV - 3-4 - Incidence des composants du milieu :

La toxicité d'un produit en milieu aquatique est très difficile à appréhender et sa mesure consiste surtout à multiplier les tests qui permettent d'en constater les effets. Une difficulté supplémentaire est liée au fait que le récepteur lui même fait partie intégrante du système et qu'un composé lui étant ajouté, va subir des modifications physico-chimiques du seul fait de sa dilution dans ce milieu. (1).

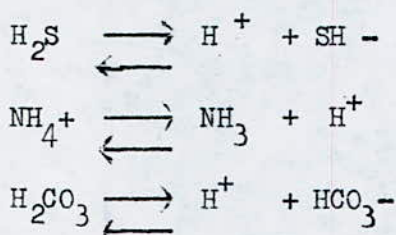
En simplifiant beaucoup, on peut cependant mettre en évidence certains facteurs parmi les principaux de la toxicité des effluents des industries du cuir vis à vis des milieux aquatiques continentaux.

- a - p H :

La gamme des pH qui ne sont pas directement mortels pour les poissons va de 5 à 9, mais son effet sur la faune se fera surtout sentir par l'influence qu'il exerce dans les équilibres entre les autres éléments (9).

En effet, même à l'intérieur des limites compatibles avec la vie, le pH influe sur la toxicité de certaines substances en modifiant leur degré de dissociation.

Les équilibres régissant les principaux produits rencontrés dans les effluents des industries du cuir sont :



Par exemple : La toxicité du sulfure de sodium sera beaucoup plus élevée pour des pH acides puisqu'il se retrouvera sous sa forme non ionisée H_2S . (10).

En particulier, il faut noter que parmi tous les équilibres existants entre les diverses substances toxiques pour une espèce donnée, les formes ionisées sont généralement moins dangereuses que les formes non dissociées, car les formes moléculaires, du fait de leur liposolubilité, diffusent librement à travers des membranes de l'épithéli branchial alors que les formes ioniques nécessitent un transport actif pour leur passage dans le sang des poissons. (7).

- b - Température :

Les poissons en général ne possèdent pas les mécanismes permettant de maintenir une température interne constante (Ce sont des poïkilothermes).

Les poissons apparaissent ainsi particulièrement tributaire du facteur thermique puisque l'amplitude de température entre le milieu intérieur et le milieu naturel reste inférieur au degré celsius (0,1 à 0,4 °C environ).

La température agit sur la cinétique des trois processus qui déterminent chez le poisson la toxicité d'une solution:

- * Absorption intestinale et branchiale ;
- * Stockage de métabolisation
- * Excretion ; (11).

En effet, une élévation de la température entraîne généralement une augmentation du métabolisme chez le poisson et un accroissement de la perméabilité au niveau des branchies ; elle favorise ainsi la pénétration des toxiques. En outre, la température apparaît comme un facteur synergique secondaire dont l'action est facilement masquée par celle des facteurs primaires (pH, teneur en oxygène dissous etc...).

- c - Oxygène dissous :

Lne diminution du taux d'oxygène accélère les mouvements respiratoires chez les poissons et favorise ainsi la pénétration des toxiques éventuellement présents dans l'eau.

Herbert et al (1957) ont mis en évidence le doublement de la concentration létale moyenne pour la truite arc-en-ciel exposée à des solutions de détergents synthétiques quand la teneur en oxygène de la solution passait de 4 à 8 mg/l. (7).

- d - Gaz carbonique dissous :

En dehors de sa toxicité propre à concentration très élevée, ce gaz agit en modifiant le pH du milieu et donc la dissociation de certains toxiques présents dans l'eau.

- e - Composition minérale de l'eau :

Il a été remarqué pour de nombreux polluants que leur toxicité était plus élevée en eau peu minéralisée qu'en eau plus riche en sels, notamment de calcium. Ce dernier élément joue un rôle dans la perméabilité de l'épithélium des poissons aux substances dissoutes. Ce phénomène a été particulièrement étudié dans le cas des intoxications métalliques ; en effet, la solubilité des métaux est limitée par la précipitation de certains sels ou complexes (hydroxydes, carbonates, phosphates (3)). En outre, le calcium métal alcalino-terreux, entre en compétition avec les autres ions métalliques pour le transport au travers des membranes biologiques. (7).

- f - Mélange de toxiques :

Lorsque plusieurs substances toxiques sont présentes dans l'eau, leurs actions peuvent simplement s'ajouter, se renforcer ou se combattre. On dit qu'il ya :

* Antagonisme : Quand l'action d'un toxique est tempérée, voire diminuée par la présence d'une autre substance (par exemple, la toxicité des métaux diminue avec leur complexation).

* Synergie : Quand l'action d'un toxique est amplifiée par la présence d'une autre substance.

- g - Produits de décomposition :

(Certains polluants de structures complexes subissent des transformations dans l'eau et donnent des produits de dégradation qui peuvent être plus ou moins toxiques que les produits originels ; en effet, Bender (1969) a montré que les produits de décomposition du malathion étaient plus toxiques que cet insecticide lui-même et formaient avec lui un mélange synergique (12).

- IV - 4 Méthodes de mise en évidence d'un effet toxique :

La mise en évidence et l'évolution de la toxicité d'un polluant est très délicat du fait de la multiplicité des substances incriminées, ainsi que de la variété des effets pouvant intervenir. Il est nécessaire donc de tenir compte des effets à court terme, à long terme des produits eux-même et de leurs métabolites, susceptibles d'agir directement ou par l'intermédiaire d'une chaîne alimentaire (5). Dans ce but, Trois (03) principales méthodes ont été mises au point :

- Les déterminations chimiques :

Elles permettent l'identification et le dosage de certains toxiques. On pourra ainsi déterminer des corrélations entre les doses et les effets. Cependant, des effets toxiques peuvent résulter de traces de substances connues ou inconnues difficile à doser, et les phénomènes de synergie ou d'antagonisme peuvent fausser considérablement les interprétations (5).

- Etudes des effets réels dans la nature :

Ces méthodes présentent un intérêt car elles permettent de mettre en évidence les effets réels d'une pollution accidentelle ou chronique.

- Téchniques utilisées au Laboratoire :

Ces techniques sont utilisées lors d'un déversement accidentel de substances industriels car elles permettent d'évaluer les effets toxiques de ces rejets en un temps très court (24 Heures généralement). Ces techniques font l'objet de notre étude.

- IV - 4-1 - Principes généraux des tests d'écotoxicité en milieu aquatique utilisés en Laboratoire :

Tout en essayant de simuler les conditions naturelles (milieu, pH, température, durée d'exposition...), il est possible de mettre en évidence l'activité d'une substance ou d'un effluent vis à vis d'un réactif biologique déterminé en définissant la dose ou la concentration responsable d'un certain effet. Cette simulation porte le nom de test de toxicité.

Pour réaliser ces tests, les organismes étudiés sont soumis à des doses croissantes et tenant compte de témoins, on définit pour chaque concentration ou dose, le pourcentage de population ayant réagi.

Les réactifs biologiques sont à choisir en fonction des buts poursuivis. De nombreux organismes constituant les écosystèmes aquatiques dulçaquicoles ou marins (plus rarement saumâtres) appartenant à des niveaux trophiques différents sont ainsi utilisés. Il s'agit soit d'individus, soit de groupes homogènes d'individus à différents stades de croissance.

Les espèces retenues pour les essais de toxicité doivent être choisies en fonction de leur possibilité d'utilisation au Laboratoire (facilité d'élevage, de maintenance, de mise en évidence des effets...).

Le tableau n° 3 présente une liste des principaux organismes retenus pour les tests en milieu dulçaquicoles.

Les tests peuvent être de nature statique sans renouvellement du milieu ou dynamique avec renouvellement du milieu en continu.

Dans le premier cas, on ne tient pas compte de la diminution de la concentration initiale par dégradation, évaporation, etc...

Dans le second cas, la concentration du toxique est maintenue constante tout au long du test. Ce type d'essai permet d'étudier l'évolution des effets toxiques au cours du temps et de mettre en évidence des effets sublétaux ou de bio-accumulation (5).

- IV - 4-2 - Principaux tests d'écotoxicité aiguë en eau douce :

- a - Tests de toxicité aiguë sur Daphnie :

L'espèce biologique impliquée est un microcrustacé d'eau douce : *Daphnia magna* Strauss.

Cette méthode permet de déterminer la concentration d'un produit ou d'un effluent provoquant l'immobilisation de 50 % de la Population soumise au test durant 24 Heures ; c'est la CI-50-24 H.

- b - Tests de toxicité aiguë sur poissons :

Le réactif biologique impliqué est le *Brachydanio rerio*, dit également poisson zèbre.

Cette méthode permet de déterminer la dose létale d'un produit ou d'un effluent causant la mort de 50 % de la Population soumise au test durant 24 Heures, c'est la CL 50-24 H.

-§- PRINCIPAUX ORGANISMES RETENUS POUR LES TESTS D'ECOTOXICITE -§-
EN MILIEU AQUATIQUE DULCAQUICALES (1)

BACTERIES	CHAMPIGNONS	PROTOZOAIRES	ROTIFERES	ALGUES	VEGETAUX AQUATIQUES
Pseudomonas fluorescens Bacillus pumilus Enterobacter aerogènes Desulfovibrio desulfuricans	Trichoderma longibractiatum	Colpidium campylum Colpoda manpasi Tetrahymena pyriformis Stylonychia mytilus	Philodina acuticornis	Chlorella vulgaris Selenastrum capricornutum Anabacna flos aquac Navicula seminulum	Lentille d'eau Elodée Potamot pectiné Potamot crispé
VERS	MOLLUSQUES	CRUSTACES	INSECTES	POISSONS	
Planaire Tubifex	Limnée Physe Moule d'eau douce	Daphnie Gammare	Larve de chironomes Larves de mousti- ques : Aedes aegypti	Guppy Poisson zèbre Vairon Carassin doré Carpe commune Truite arc-en-ciel Epinoche	

- V - LES TOXIQUES DES REJETS DE LA TANNERIE :

La majorité des produits utilisés pour la fabrication du cuir se retrouvent dans les rejets, soit par vidange des baigns de traitement non parfaitement épuisés, soit par lavage des Ateliers, des zones de stockage des produits etc... Le vecteur principal de ces produits est l'eau.

- V - 1 - Le chrome :

- V - 1-1 - Historique - Etat naturel :

(AUQUELIN découvrit le chrome en 1797 dans une crocoïte $Pb CrO_4$ provenant de Sibérie.

La proportion de chrome dans l'écorce terrestre est estimée à 0,02 % (13). Le minerai fondamental du chrome est du type Spinelle : La chromite ou fer chromé $Fe Cr_2 O_4$; le chrome y compte pour 23,2 % (14).

- V - 1-2 - Propriétés physico-chimiques :

Le chrome est un métal blanc, brillant, de masse molaire 56, g et de densité voisine de 7,19 à 20°C (15).

Les combinaisons du chrome sont subdivisées en 2 groupes :

* Les combinaisons du chrome trivalent (Oxydes : Cr_2O_3)

* Les combinaisons du chrome hexavalent (CrO_3)

Quant à l'utilisation des combinaisons du chrome, la plus grande partie est sous forme trivalente (tel est le cas de l'industrie du cuir).

- V - 1-3 - Utilisation du chrome dans la tannerie :

Les tanneries utilisent en grande quantité les sels de chrome comme tanins afin d'obtenir la transformation de la peau en cuir par stabilisation de la protéine collagénique.

Dans la tannerie de ROUIBA sont utilisés :

* Le sulfate de chrome basique contenant 26 % de Cr_2O_3 .

* Le sulfate de chrome auto-basifiant contenant 21 % de Cr_2O_3 (16).

Les rejets de chrome sont considérables et représentent une source importante de pollution toxique.

- V - 1-4 - Effets toxiques du chrome :

□) d'une manière générale, la toxicité des éléments métalliques vis-à-vis du monde aquatique varie suivant plusieurs facteurs dont principalement la forme sous laquelle se trouve l'élément et les espèces cibles ; entrent en jeu également les caractéristiques physico-chimiques du milieu (pH, dureté, température...)

Le chrome n'échappe pas à cette règle; il faut donc tenter de mettre en évidence les effets de ces divers facteurs sur la toxicité de celui-ci.

Les principaux facteurs influençant la toxicité du chrome sont les suivants :

- a - Forme sous laquelle se trouve le métal et les espèces cibles ;

□) Un certain nombre de faits semble attester que les sels de chrome trivalent seraient moins toxiques que ceux du chrome hexavalent, sans oublier toutefois que le chrome III peut facilement être oxydé en chrome VI et inversement que le chrome VI est également réduit en chrome III aussi bien dans le milieu naturel que dans l'organisme (10).

□) Nous reportons ci-dessous deux tableaux donnant les concentrations létales de sels de chrome trivalent et hexavalent pour les différentes espèces de poissons ; (8).

- Tableau n° 4 ; Effet du chrome trivalent (8)

[Cr ³⁺] mg/l	Composés Utilisés	Types de Poissons	R e m a r q u e s
1,2	Cr ₂ (SO ₄) ₃	Epinoche	Limite létale
1,3	"	"	Survécu 1 Semaine seulement
2,0	"	"	Survécu 2 Jours seulement
5,0	"	"	Survécu 1 Jour seulement
5,2	KCr(SO ₄) ₂	Young Sels	Survécu 18,7 Heures
40	Cr ₂ (SO ₄) ₃	Vairon	Survécu seulement 6 heures en eau distillée.

- Tableau n° 5 ; - Effets du chrome hexavalent (8)

Cr^{+6}	Composés utilisés	Type de Poissons	Remarques
5	-	Poisson	Toxique
5,2	$K_2Cr_2O_7$	Truite	Toxique
7,1	$K_2Cr_2O_7$	Carpe	Non dangereuse
10	-	Silver Salmon	Toxique en eau fraiche
20	$K_2Cr_2O_7$ et	Truite	Toxique à 18° C
35,3	K_2CrO_4 $K_2Cr_2O_7$	Carassin doré	Non dangereux
45	$K_2Cr_2O_7$	Poisson Lune	Toléré en eau chaude pendant 20 Jrs
52	CrO_3	Carassin doré	Toxique en 30 Minutes.
70	-	Poisson Lune	Limite de toxicité pour une (01) semaine d'exposition.
83	$K_2Cr_2O_7$	Poisson Lune	Tolérée pour 10 Jours
103	$K_2Cr_2O_7$	Poisson Lune	Tlm * 96 Heures
145	$Na_2Cr_2O_7$	Poisson Lune	Tlm 24 Heures
213	$Na_2Cr_2O_7$	Poisson Lune	Tlm 48 Heures
300	$Na_2Cr_2O_7$	Poisson Lune	Tlm 24 Heures
520	K_2CrO_4	Young Sels	Tués en 5 - 12 Heures

- Chrome hexavalent -

* - Tlm = Tolérance limite Moyenne.

./.

□'autre part, des études menées par BENOIT D.A ont montré que les jeunes poissons sont beaucoup plus sensibles aux effets du chrome que les adultes. Les concentrations létales sont plus faibles pour les jeunes organismes et leur croissance est freinée pour des concentrations sublétales de chrome (8).

□,e plus, si on compare la toxicité du chrome hexavalent pour deux espèces de poissons, le poisson doré (*Carassius auratus*) et le Vairon "tête de boule" (*Pimephales promelas*), on observera que le poisson doré apparaît plus résistant au chrome que les Vairons (4).

CL 50 - 11 Jours - poisson doré = 33 ± 7 mg/l

CL 50 - 11 Jours - Vairon = 18 ± 2 mg/l

- b - Température :

□a toxicité du chrome, sous forme de dichromate de potassium ne varie pas pour des températures comprises entre 18 ~~et~~ 30°C. Des températures plus élevées réduiraient, cependant le temps de résistance des poissons à des concentrations élevées en chrome (8).

- c - Dureté de l'eau :

□es études menées par HARTUNG R. ont montré que le chrome hexavalent est nettement plus toxique en eau douce qu'en eau dure (8).

□En effet, la CI50-24 h sur Daphnie varie dans un rapport de 1 à 10 pour des duretés de l'eau variant de 0,6 à 40° F. (10).

- d - Métabolisme du chrome :

□e chrome trivalent à une mobilité limitée dans les organismes vivants. Du fait que c'est un cation à charge triple, il passe difficilement à travers la membrane cellulaire à moins que sa charge nette ne soit réduite par complexation. Il se lie fortement aux protéines et quand il se trouve en concentration suffisante, forme des liaisons transversales entre les groupes carboxyles de différentes molécules protéiques. Le chrome hexavalent, au contraire traverse avec une certaine facilité les membranes biologiques par contre, il ne réagit pas aussi fortement que le chrome trivalent avec les macromolécules des tissus vivants, plusieurs de leurs groupes fonctionnels étant anioniques (8).

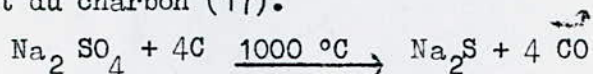
V - 2 - Les Sulfures :

Les sulfures peuvent se rencontrer en dehors des eaux minérales, dans les eaux polluées ou soumises à une intense activité microbienne qui réduit des sulfates à l'état de sulfures. (17^e. En milieu acide ils sont facilement décelables par leur odeur caractéristique d'oeufs pourris.

□ans l'industrie du cuir, les sulfures sont utilisés lors de l'opération de pelannage, sous forme de sulfure de sodium.

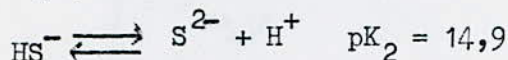
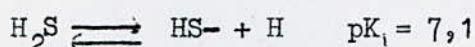
V - 2-1 - Propriétés physico-chimiques :

Le sulfure de sodium Na_2S s'obtient en calcinant un mélange de sulfate de sodium et du charbon (17).



Le sulfure de sodium cristallise au dessous de $48,9^\circ\text{C}$ dans le système cubique. On en connaît un hydrate $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Le point de fusion de Na_2S anhydre est proche de 920°C .

□ans l'eau, le sulfure d'hydrogène peut se dissocier selon les équilibres suivants :



Au dessous de $\text{pH} = 2$, la teneur en ions S^{2-} est négligeable.

V - 2-2 - Utilisation des sulfures en tannerie :

Le sulfure de sodium est utilisé en tannerie sous deux formes :

- Le sulfure concentré coulé en écailles, de couleurs rose renfermant 60 à 65 % de Na_2S ; il renferme des impuretés en particulier du sulfure de fer.

- Le sulfure de sodium $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. C'est un produit très pur, mais compte tenu des $9\text{H}_2\text{O}$ de cristallisation, il ne renferme que 30 à 32 % de Na_2S .

Le sulfure de sodium est utilisé en tannerie pour l'épilage des peaux ; l'action de la solution de sulfure de sodium est encore augmenté par l'addition de chaux ; les pelains chaux - sulfure de sodium épilent plus rapidement que les pelains à la chaux et gonflent beaucoup plus les peaux du fait de l'augmentation de la concentration en Na OH (donc de l'alcalinité (18)).

- V - 2-3 - Effets toxiques des sulfures :

L'action toxique des sulfures dans l'eau est essentiellement liée à leurs propriétés fortement reductrices.

Introduit dans un milieu récepteur, les sulfures consomment préférentiellement l'oxygène présent :

- Soit directement la réaction étant plus ou moins catalysée par la présence de certains cations (cuivre, manganèse, etc...).

- Soit indirectement par l'action de certaines bactéries (bactéries incolores qui utilisent l'oxygène comme oxydant, bactéries colorées ou phototrophiques qui utilisent le sulfure pour réduire leur système photosynthétiques). (10).

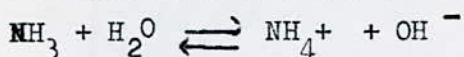
Une fois oxydé sous forme de sulfite, thiosulfate ou sulfate, le sulfure n'a plus d'action toxique, mais il résulte de sa disparition un appauvrissement du milieu en oxygène pouvant conduire à une asphyxie. En effet, en concentration de 30 à 115 mg/l, le sulfure de sodium provoque de fortes lésions chez la tanche. Les poissons d'expériences se décolorent et se couchent sur le côté (15). Pour certaines espèces, la concentration létale la plus faible est de 3 à 3,5 mg de $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. L'action produite est toutefois fonction du pH, et d'autant plus prononcé que le pH est plus bas. Certains poissons sensibles ne peuvent supporter même dans une eau neutre, des teneurs en sulfures de 0,5 à 1,0 mg/l (19).

- V - 3 / Azote :

L'Azote présent dans les effluents bruts de la tannerie est essentiellement sous deux formes :

- Azote organique (en majorité d'origine protéinique des peaux) ;
- Azote ammoniacal (dû aux produits de déchaulage).

Si le premier n'a pas dans son ensemble de toxicité notable, il n'en est pas de même pour le second, surtout à des pH élevés car l'équilibre :



est déplacé vers la gauche. Or, NH_3 est plus toxique que l'ion ammonium (7).

Ainsi une forte concentration en ion ammonium dans l'eau avec un pH faible ne sera pas dangereuse pour la faune aquatique, alors qu'une quantité beaucoup plus faible avec un pH élevé se révélera toxique (9).

Si la toxicité directe de l'azote organique et ammoniacal est relativement peu importante en milieu aqueux, il n'en est pas de même des deux formes oxydées nitrites et nitrates.

En réalité, les nitrates sont très peu toxiques par eux-mêmes, aux concentrations habituellement enregistrées dans les eaux, mais le danger vient de leur possibilité de réduction en nitrites par des bactéries du milieu naturel (10).

En effet, les nitrites, instables, présentent un caractère de toxicité pour les poissons (50 mg/l de nitrite de Sodium tuent les Vairons en 14 Jours). (9).

Il ya lieu de signaler que les risques les plus importants liés à la présence de nitrites/nitrates dans l'eau sont :

- La methemoglobinémie (chez les jeunes enfants) ;
- La formation de nitrosamines ;
- Eutrophisation de lacs.

- V - 4 - Le Pétrole :

D'après les travaux réalisés au laboratoire de toxicologie de Batoumie en Géorgie (7), il apparaît qu'une exposition des poissons à des solutions contenant des hydrocarbures dissous peut entraîner les phénomènes suivants :

- Une destruction des membranes épithéliales branchiales provoquant l'asphyxie des poissons ;
- Une baisse de la concentration en hémoglobine du sang et une augmentation significative de la teneur en méthemoglobine et en sulfhemoglobine ;
- Une perturbation importante du métabolisme glucidique ;
- Des troubles de la respiration cellulaire ;
- Des effets tetratogènes sur larves de poissons, ainsi que des troubles de la pigmentation ;
- Des effets cancérigènes ;
- Des troubles de comportements, par leur effet narcotique.

Anderson et Coll (20) ont soumis pendant 8 Jours des oeufs appartenant à 3 espèces de poissons (Cyprinodon variegatus, Fundulus heteroclitus et F. similis) à 10 mg/l de fuel contenant 2 mg/l de composés naphthaléniques. Les oeufs des différentes espèces furent alors détruits.

Dans le cas d'alevins de Saumons roses (Oncorhynchus gorbuscha) exposés pendant 10 Jours à des concentrations de 1 à 6 mg/l d'un pétrole brut (Prudhose Bay), il a été constaté que de ces alevins, évalués 50 Jours après la période d'exposition, est inversement proportionnelle aux concentrations en hydrocarbures.

Les études bibliographiques montrent le caractère toxique du pétrole et des hydrocarbures sur certaines espèces de poissons et ce même à très faible teneur.

Du sein de l'ENIPEC, le Solvant dégraissant se retrouve surtout dans l'effluent du tannage où il s'ajoute aux autres composés toxiques.

- VI - VALUATION DE LA POLLUTION DES EFFLUENTS :

VI - Prélèvements et échantillonnage :

[-]fin d'obtenir des résultats détaillés de la pollution engendrée par la tannerie de ROUIBA, nous avons jugé utile de procéder à un échantillonnage au niveau des opérations les plus polluantes. Ainsi, les points de prélèvement se situent au niveau :

- du point A : bain de trempe ;
- du point B : bain de pelain ;
- du point C : bain de tannage

[]es trois rejets (A, B, et C) ne s'effectuant que rarement au même instant, leurs dilution au niveau de l'exutoire (Point D) n'aura lieu que partiellement ou pas du tout. Cependant, en étudiant le débit des rejets de chaque opération, on a pu constituer l'exutoire. Le tableau n° 6 montre les proportions en volume des différentes opérations. Les conditions nécessaires à la conservation des échantillons jusqu'au moment de l'analyse ont été respectées.

[]es flacons utilisés étaient en verre ou en plastique suivant les cas appropriés, c'est-à-dire, selon la nature de l'effluent prélevé.

La figure n° 5 montre les points de prélèvements choisis pour notre étude

VI - 2 - Paramètres étudiés :

[]l serait chimérique d'entreprendre la recherche, l'identification et le dosage de tous les composés dont la présence pourrait être considérée comme éventuellement possible. Le potentiel de pollution de l'effluent de la tannerie est plutôt apprécié par une série de mesures de caractère très global, cherchant à traduire, avec plus ou moins de fidélité, les nuisances susceptibles d'être induites dans le milieu récepteur par le rejet de l'effluent. Ces mesures globales sont complétées par quelques déterminations plus spécifiques des toxiques tels que le chrome trivalent et les sulfures.

[]ar conséquent, les paramètres étudiés sont les suivants :

- Couleur ; odeurs ;
- Température ;
- pH
- Chlorures
- Demande chimique en oxygène (D.C.O)

OPERATIONS	VOLUME (m ³)	% PAR RAPPORT AU VOLUME TOTAL	NBRE DE LITRE PAR PEAU
Trempe	360	50	45
Enchaucenage	2	0,3	0,25
Lavage- laine	80	9,6	10
Pelanage	100	13,6	12,5
Echarnage	20	2,8	2,5
Dechaulage Confitage	10	1,4	1,25
Dégraissage	10	1,4	1,25
Picklage Tannage	14,4	2	1,8
Retannage Nourriture	40	5,5	5
Nettoyage Atelier	100	13	12,5
Totaux	736,4	100	92,05

- Demande biochimique en Oxygène en 5 Jours (D B O₅)
- Chrome trivalent
- Sulfures
- l'ion ammonium NH₄⁺
- l'ion nitrate NO₃⁻
- Azote total dit azote Kjeldhal

- VI - 3 - Résultats des Analyses :

Les résultats des analyses effectués au laboratoire sont résumés dans le tableau A, B, C et D qui caractérisent respectivement la pollution engendré par les bains de trempe, de pelain, du tannage et du collecteur principal.

Les analyses ont été effectués sur 6 Compagnes de prélèvements réparties sur une durée de 9 semaines.

LATE PARAMETRES	6 H 30 12.03.89	6 H 30 19.03.89	6 H 30 02.04.89	6 H 30 24.04.89	6 H 30 10.05.89	6 H 30 15.05.89
pH	7,7	7,3	7,3	7,2	6,8	6,9
T °C	17	19	20	19	17	19
DBO ₅ mg O ₂ /l	2260	1400	2120	670	1420	-
DCO mg O ₂ /l	10400	7820	9200	12300	16000	10200
NH ₄ ⁺ mgN/l	214	172	241	140	125	230
NTK mgN/l	423	1353	1443	856	623	1053
NO ₃ ⁻ mgN/l	141	94	100	94	75	90
NO ₂ ⁻ mgN/l	-	-	-	-	-	-
Cl ⁻ mg/l	17582	14901	12461	28449	19346	16805
Cr ³⁺ mg/l	-	-	-	-	-	-
S ²⁻ mg/l	-	-	-	-	-	-

- RESULTATS DES ANALYSES DES PRELEVEMENTS ISSUS DE LA TREMPE (POINT A)

PARAMETRES \ DATE	7 H 30 12.03.89	7 H 30 19.03.89	7 H 30 02.04.89	7 H 30 24.04.89	7 H 30 10.05.89	7 H 30 15.05.89
pH	11,5	12,1	11,9	12,1	11,8	11,8
T °C	20,3	19,2	20,1	21	21,3	21
DBC ₅ mg O ₂ /l	1280	1050	4180	-	-	-
DCO mg O ₂ /l	59000	36340	42320	45630	50460	54320
NH ₄ ⁺ mg/l	241	340	164	160	220	235
NTK mgN/l	7682	9645	8569	5489		7381
NO ₃ ⁻ mgN/l	235	285	100	91	211	115
NO ₂ ⁻ mgN/l	-	-	-	-	-	-
Cl ⁻ mg/l	2183	1357	1342	4167		2875
Cr ³⁺ mg/l	-	-	-	-	-	-
S ²⁻ mg/l	-	864	801	831,7	902	742

- RESULTATS DES ANALYSES DES PRELEVEMENTS ISSUS DU PELAIN : (POINT B) -

DATE PARAMETRES	7 H 12.03.89	7 H 19.03.89	7 H 02.04.89	7 H 24.04.89	7 H 10.05.89	7 H 15.05.89
pH	3,5	3,1	3,4	3,4	3,4	3,75
T °C	22	22	22	24	22	22,2
DBC ₅ mg O ₂ /l	-	-	-	-	-	-
DCC mg O ₂ /l	8800	9660	13800	12800	5000	12989
NH ₄ ⁺ mgN/l	1483	6660	8110	7240	4432	6229
NTK mgN/l	10517	-	14432	11275	10349	11389
NO ₃ ⁻ mgN/l	7402	7990	5600	6280		4029
NO ₂ ⁻ mgN/l	-	-	-	-	-	-
Cl ⁻ mg/l	32860	28813	26263	25595	-	29777
Cr ³⁺ mg/l	3128	-	4049	-	7049	
S ²⁻ mg/l	-	101	142	104	157	171

- RESULTATS DES ANALYSES DES PRELEVEMENTS ISSUS DU TANNAGE : (POINT C)

Date	24.04.89	10.05.89	15.05.89
Paramètres			
pH	9,3	9,2	8,3
T °C	21	20,1	20,3
DBO ₅ mg O ₂ /l	1760	1360	1920
DCO mg O ₂ /l	23400	31000	29700
NH ₄ ⁺ mgN/l	298	301	211
NTK mgN/l	766	629	643
NO ₃ ⁻ mgN/l	280,1	193,4	212,2
NO ₂ ⁻ mgN/l	-	-	-
Cl ⁻ mg/l	24992	17349	16294,5
Cr ³⁺ mg/l	334	290	441
S ²⁻ mg/l	114	206	153

- VI - 4 - /) / Normes des rejets :

Avant de procéder à l'interprétation des résultats obtenus, nous présentons le tableau n° 11 donnant les normes fixant le seuil limite de certains paramètres avant rejet dans l'émissaire. Une comparaison de nos résultats avec les normes de rejets nous donnera une idée sur l'ampleur de la pollution engendrée par la tannerie - mégisserie de ROUIBA.

Paramètres	Unité	Valeurs
Température	°C	30
pH	-	6,5 - 8,5
O ₂ dissous en aval du rejet	mg/l	5
D B O ₅	mg/l	10 - 50
D CO	mg/l	75 - 120
NH ₃	mg/l	10 - 30
Cr ³⁺	mg/l	0,2 - 2
S ²⁻	mg/l	0,1 - 10

- Tableau n° 11 - Normes des rejets

(Les normes orientées à celles de l'O.M.S ont été divulguées par l'A.N.P.E. (Agence Nationale de la Protection de l'Environnement).

- VI - 5 - Interprétation des résultats :

(Globalement, on constate qu'à tous les niveaux des rejets, il ya une importante pollution atteignant souvent des valeurs alarmantes.

En se référant aux valeurs données par les tableaux résumant les analyses effectuées, nous tirons pour les divers paramètres les conclusions suivantes :

- Odeurs :

Les odeurs proviennent en général des produits chimiques, de matières organiques en décomposition, de protozoaires ou d'organismes aquatiques.

La présence d'une odeur désagréable à la sortie de la trempe provient essentiellement du serum du sang ; quant à celle du pelain, elle provient des sulfures et de la décomposition des matières organiques. Au point C, on sent l'odeur du pétrole utilisé comme agent de dégraissage.

- Couleur :

La couleur présente non seulement un caractère polluant et affecte l'esthétique d'un milieu, mais présente certains inconvénients au niveau des analyses physico-chimiques telle que les titrations avec indicateurs (Cl^- , S^{2-} ...) ou telle que l'analyse spectrophotométrique (NH_4^+ ...).

Les eaux de la tannerie - mégisserie de ROUIBA sont colorées différemment. Selon leurs origines, elles sont marron clair à la trempe, provoquée par l'existence du sang, bleues - noires au tannage qui traduisent la couleur des sels de chrome trivalent, et enfin vertes au pelain. Quant à l'exutoire, la nuance de couleur varie entre celle du tannage et du pelain et ce en fonction de la dilution apportée.

- Température :

On constate que les rejets de la tannerie de ROUIBA sont tempérés et ne présentent pas pour ce paramètre un caractère polluant.

- pH :

Un pH relativement constant est nécessaire à la stabilité de la composition chimique et de l'équilibre biologique du milieu récepteur (Oued et Lac de Reghaïa).

Les eaux de la trempe sont très proche de la neutralité, puisqu'à ce niveau, il ya uniquement réhydratation de la peau et son lavage par l'eau.

Les eaux de pelain sont basiques (pH \approx 12), ceci étant dû à la présence de la chaux qui joue un rôle dans l'épilage des peaux et leurs gonflements. Quant aux eaux de tannage, on observe un pH relativement bas, car le picklage se fait en milieu acide (pH = 3) afin de faciliter la pénétration des sels de chrome et permettre une meilleure répartition dans le tissu dermique.

À ce niveau de l'exutoire, le pH tend à être basique et semble être déterminé par celui du pelain.

Un ajustement du pH des eaux de pelain et de tannage pourrait se faire par simple mélange et homogénéisation de ces deux effluents.

- Chlorures :

On trouve les chlorures en très grande quantité dans les rejets du bain du tannage ; en effet, les peaux salées libèrent de grandes quantités de Na Cl lors du reverdissage au niveau de la trempe. Quant au tannage, l'utilisation en grande proportion de Na Cl a conduit à un important rejet en chlorures.

Les teneurs en chlorures dépassent de loin la valeur limite (10 g/l) au delà de laquelle on observe un certain effet inhibiteur vis-à-vis de la croissance et du pouvoir oxydant des microorganismes (1). Ceci a conduit, lors de l'évaluation de la DBO_5 , à trouver des valeurs en dessous de la réalité.

- Pollution azotée :

Globalement, l'unité de ROUIBA rejette une pollution azotée très importante par suite de l'utilisation de produits azotés. Ceci se traduit par des teneurs très élevées en nitrates et en ions ammonium à tous les niveaux, et plus particulièrement au niveau du tannage. En effet, lors des opérations de picklage, l'ammonitrate, qui est un engrais à base de nitrate et d'ammonium, est utilisé en très grande quantité.

On observe également des valeurs en azote Kjeldahl très élevées indiquant ainsi une grande proportion d'azote organique, particulièrement au niveau de pelannage où il ya libération des protéines par destruction de l'épiderme des peaux.

En résumé, cette pollution azotée exercera une demande en Oxygène importante lors des déversements de la tannerie dans les milieux récepteurs (Oued et Lac de Reghaïa) pouvant ainsi conduire à l'asphyxie des organismes aquatiques, et favoriser par ailleurs l'entrophisation du Lac Reghaïa.

Une étude sur cette pollution azotée au sein de la tannerie de Rouiba et de ses éventuelles nuisances est présentée en détail dans le projet de fin d'étude de M. BOUDRIES, promotion de Juin 89.

- Demande biochimique en oxygène en 5 jours ou DBO_5 :

L'existence de substances inhibitrices, telles que le chrome et les sulfures, a un effet direct sur la croissance des bactéries, et fait que les valeurs obtenues sur la DBO_5 apparaissent plus faibles qu'elles ne le sont en réalité.

Un essai d'estimation de la DBO_5 des rejets du bain de tannage (point C) a été impossible à cause de la très forte minéralisation traduite entre autres par les teneurs en chrome atteignant 7 g/l, les sulfures 200 mg/l et les chlorures 25 à 32 g/l et ce malgré la présence de matières organiques biodégradables attestée par des valeurs élevées de l'Azote organique.

- Demande chimique en oxygène ou DCO :

La DCO indique la quantité totale de matières oxydables présentes dans l'eau, organiques ou minérales, biodégradables rapidement ou non (2).

On constate que les valeurs de la DCO sont très élevées à tous les points de rejet. Elle est maximale au niveau du point B (pelain) atteignant 60.000 mg/l, et elle est due à la présence en grande quantité de matières organiques et minérales, dont l'oxydation nécessite un grand apport en oxygène.

- Chrome :

Le chrome utilisé dans la tannerie - mégisserie de ROUIBA est retrouvé dans les rejets du point C (Tannage) en grande quantité atteignant des valeurs très élevées, de l'ordre de 7 g/l. Ceci était prévisible puisque les foulons de tannage vidangés ne sont que partiellement épuisés.

Ces déversements de chrome par l'unité ENIPEC de ROUIBA classe cette dernière parmi les unités dont les rejets sont les plus toxiques. Un recyclage du bain de tannage s'impose afin de réduire ces rejets nuisibles.

- Sulfures :

La teneur en sulfures dans le bain de pelannage s'élève jusqu'à 700 mg/l. Une certaine proportion des sulfures utilisés en pelannage est consommée par les peaux du fait du gonflement alcalin. Lors du dégonflement qui se fait pendant le lavage, les peaux dégorgent une certaine quantité qui a été précédemment absorbée.

On constate aussi que la teneur en sulfures est importante au point C (Tannage), pouvant atteindre 200 mg/l. Ceci s'explique par le fait que les peaux même lavées libèrent encore lors de l'opération de tannage les sulfures qui n'ont été que faiblement absorbés dans le bain de pelain.

En conclusion, nous pouvons déduire de cette étude de quantification que la pollution engendrée par la tannerie est fort diverse et complexe. La charge polluante se caractérise d'une part, par des rejets riches en matières organiques qui sont à priori biodégradables, et d'autre part par la présence de sels minéraux qui, aux concentrations rencontrées, exerceront certainement une plus ou moins forte action toxique sur le milieu.

La teneur en polluants mise en évidence par la mesure des divers paramètres dépassent largement les normes fixés par divers instances pour le rejet d'effluents industriels ou domestiques dans un cours d'eau.

Pour évaluer les risques encourues par les cours d'eau lors des rejets de tels effluents, nous présentons dans la 2ème partie de notre travail des études de tests de toxicité sur les poissons.

- VII - LES ESSAIS DE TOXICITE :

(/u l'importance de la charge polluante à caractère toxique que nous avons évalués dans les rejets de la tannerie - mégisserie de ROUIDA et afin d'évaluer les risques de contamination qu'engendrera ces rejets pour la vie aquatique et l'environnement de l'homme, nous avons effectué une étude écotoxicologique. Rappelons à cet effet, que ces rejets sont déversés sans traitement préalable au niveau de l'Oued et Lac de Reghaïa.

- VII - 1 - But et Principe du test sur poisson :

(/)/otre étude écotoxicologique nous permet de déterminer, dans des conditions définies par la norme française AFNOR T90-303 (22), la concentration initiale à laquelle le rejet de tannerie est létale pour 50 % des poissons mis en expérimentation après 24 Heures ; cette concentration est dite concentration létale moyenne et est désignée par CL 50 - 24 H.

- VII - 2 - Le matériel biologique :

Les poissons utilisés lors de nos essais est le Brachydanio rerio (Hamilton Buchanan), communément appelé poisson zèbre. Ces poissons sont achetés au niveau de l'ONDPA (Office National de Développement de la Pisciculture Algérienne) de MAZAFRAN. Brachydanio rerio a été choisi pour sa petite taille, sa robustesse et son homogénéité génétique. Il s agit d un poisson exotique qui peuple les rivières du Nord de l'Inde ; il est de ce fait, assez sensible au froid et relativement résistant au manque d'oxygène.

- VII - 3 - La réalisation des essais :

La méthodologie employée pour réaliser des essais suit celle préconisée par la norme AFNOR T90-303 de Juin 1985. Les essais de toxicité sont réalisés dans des cristallisoirs de capacité de 3 Litres contenant 2 Litres de Solution à tester. Cinq (05) poissons sont utilisés pour chaque concentration.

Les cristalloires sont recouverts par un matériau transparent et inerte durant les essais ; une aération est pratiquée d'une façon discontinue. Les solutions à tester sont thermostatées à $23^{\circ} \text{C} \pm 1$ sous un éclairage naturel.

Des mesures de pH ainsi que celui de l'oxygène dissous ont été fait avant et après chaque test.

La figure n° montre schématiquement le dispositif expérimental des essais de toxicités.

- VII - 4 - Etudes écotoxicologiques :

Les résultats obtenus nous ont permis de déterminer la CL 50-24 H "à vue". L'obtention d'une CL 50 -24 H précise s'est faite à l'aide de la méthode à regression lincaire.

- VII - 4-1 - Les échantillons testés :

La détermination de la toxicité aiguë vis-à-vis du Brachydanio rerio s'est fait sur les échantillons suivants :

- bain de tannage ;
- bain de pelain.

Afin de contrôler le réactif biologique et l'efficacité du test, on a déterminé aussi parallèlement à ces essais, la CL 50-24 H du dichromate de potassium $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

- VII - 4-2 - Résultats expérimentaux :

VII - 4-2-1 Essai sur bain de tannage :

Pour réaliser ce test, on a dilué l'effluent de tannage dans de l'eau de dilution de façon à avoir quatre (04) concentrations croissantes.

Le résultat de ce test est représenté dans le tableau n° 12

N° DES CRISTALLOIRES	CONCENTRATION DE L'EFFLUENT ml/l	pH INITIAL	pH FINAL	O ₂ DIS-SOUS INITIAL	O ₂ DIS-SOUS FINAL	NBRE DE POISSONS TESTES	NBRE DE MORTS	% DE MORTALITE
I	6,5	6,71	5,55	8,43	5,98	5	1	20
II	10,4	5,88	4,99	8,06	5,40	5	4	80
III	15,6	4,90	4,69	8,37	5,35	5	4	80
IV	23,4	4,47	4,20	7,57	4,61	5	5	100

- TABLEAU N° 12. ESSAI DE TOXICITE SUR BAIN DE TANNAGE.

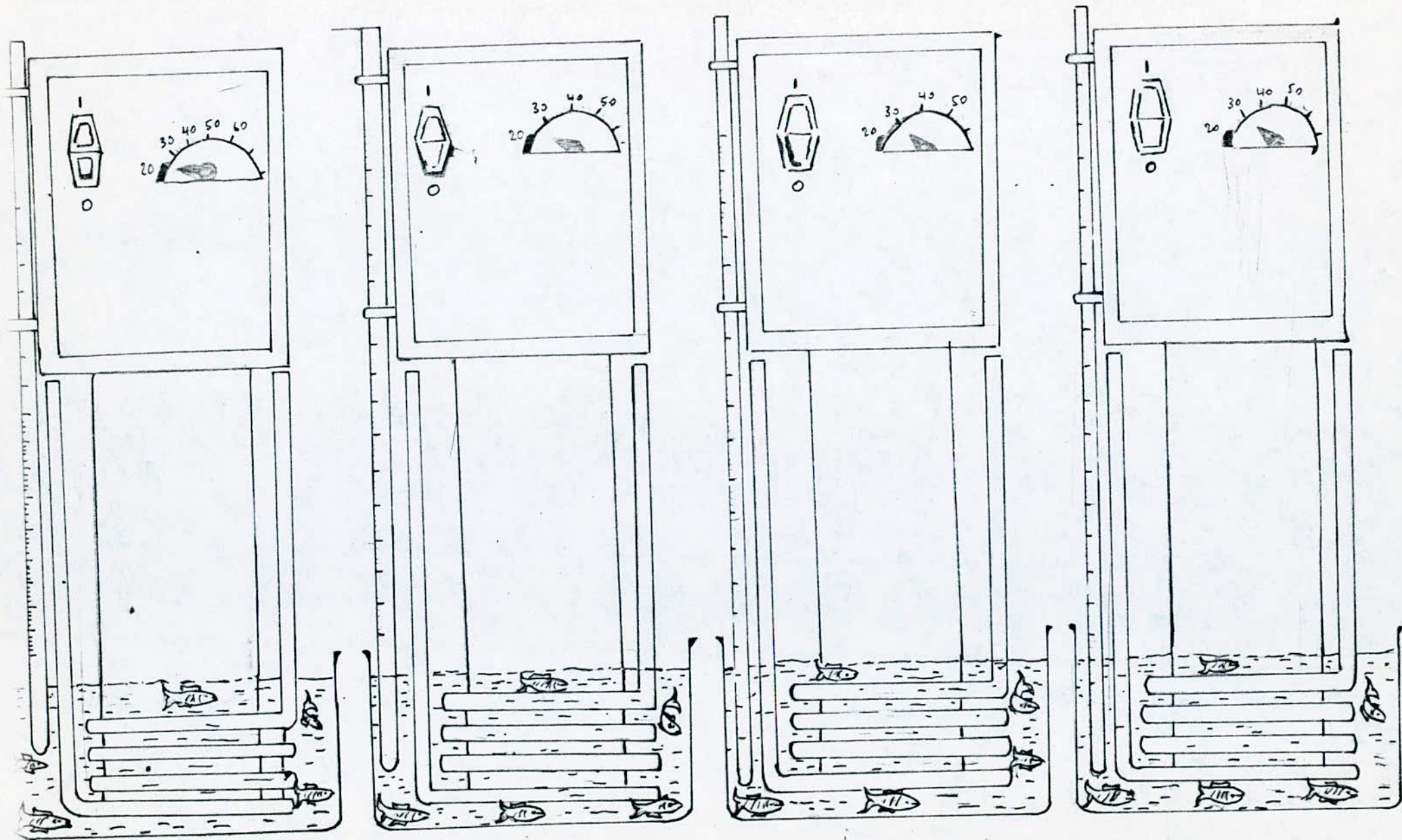


fig - Dispositif experimental des tests.

- a - Détermination de la CL 50-24 H à vue :

() Cette détermination à vue s'est faite à partir de la figure n° ; celle-ci montre la présentation graphique du test.

L'axe des ordonnées porte le pourcentage de mortalité, celui des abscisses, la concentration des effluents testés.

$$CL\ 50 - 24\ H = 9\ \text{ml/l} = 0,9\ \%$$

La CL 50-24 H peut être exprimée en Equitox. Ce dernier représente l'inverse du pourcentage de la CL 50 - 24 H, et donne le nombre de fois qu'il faut diluer l'échantillon pour avoir la mortalité de 50 % des poissons en 24 H.

Plus l'équitox est élevé, plus l'effluent est considéré comme toxique.

$$\text{Toxicité en Equitox} = \frac{100}{0,9} = 111,111.$$

- b - Calcul de la CL 50 - 24 H par regression linéaire :

() Dans la regression linéaire, il ya trois (03) paramètres importants : r, a et b. Le coefficient de corrélation r montre le rapport entre deux variables pour un échantillon déterminé ($-1 \leq r \leq 1$).

Si r est égal à -1 ou 1, tous les points sur le diagramme de corrélation sont sur une droite. Plus la valeur de r s'éloigne de -1 et 1, moins les points sont concentrés autour de la droite et moins fiable est la corrélation.

L'équation pour une droite de regression linéaire est :

$$Y = a + b X.$$

Le point où la droite croise l'axe Y est a. Le coefficient angulaire est b.

r : Coefficient de corrélation

$$r = \frac{S_{xy}}{\sqrt{S_{xx} \cdot S_{yy}}} \quad \text{où} \quad \left[\begin{array}{l} S_{xx} = \sum x^2 - \frac{(\sum x)^2}{n} \\ S_{yy} = \sum y^2 - \frac{(\sum y)^2}{n} \\ S_{xy} = \sum xy - \frac{\sum x \cdot \sum y}{n} \end{array} \right.$$

$$a = \bar{y} - b\bar{x}$$

$$b = \frac{S_{xy}}{S_{xx}}$$

Dans notre cas, x représente les concentrations et y le pourcentage de mortalité.

Ainsi, la détermination de la CL 50 - 24 H du bain de tannage par la regression linéaire donne la valeur suivante :

$$\text{CL 50 - 24 H} = 8,94 \text{ ml/l} = 0,894 \%$$

$$\text{en équitox} = \frac{100}{0,894} = 111,85$$

$$\text{avec } r = 0,83 \quad ; \quad a = 14,40 \quad ; \quad b = 3,97$$

$$y = 14,40 + 3,97 x.$$

Le coefficient de correlation $r = 0,83$ étant proche de l'unité, on peut affirmer que la CL 50 - 24 H obtenue est précise ; elle est très proche de celle trouvée à vue.

Pourcentage de mortalité

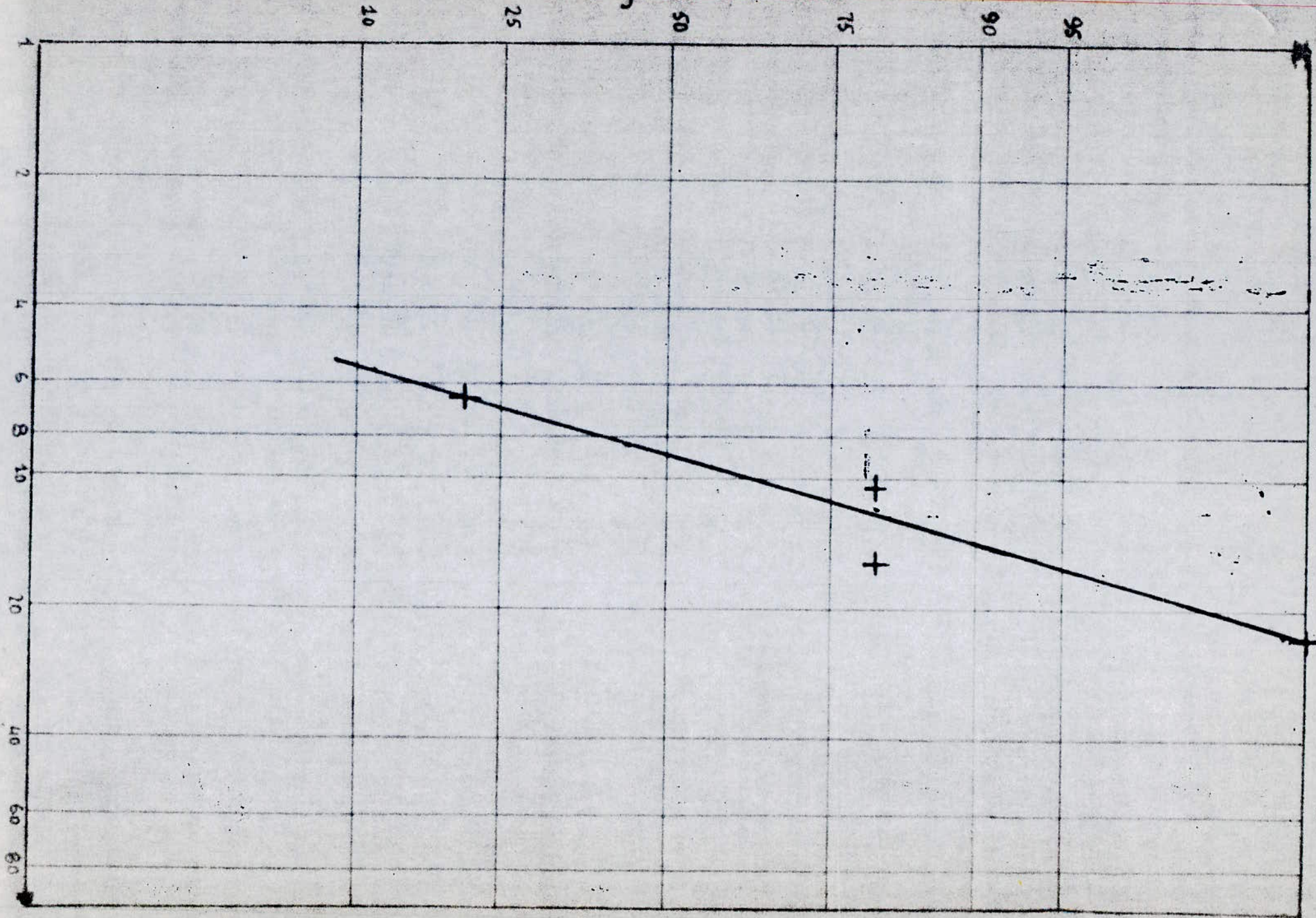


Fig 07: représentation graphique du test sur bain de tannage

- VII - 4-2-2 Essai sur bain de Pelain :

Les résultats des tests de toxicité effectués sur le bain de pelain sont représentés dans le tableau n° 13.

N° DES CRISTALISOIRES	DE L'EFFLUENT	pH INITIAL	pH FINAL	[O ₂] DISSOUS INITIAL	[O ₂] DISSOUS FINAL	NBRE DE POISSONS TESTES	NBRE DE POISSONS MORTS	% DE MORTALITE
I	2,5	7,6	7,2	8,0	6,5	5	0	0
II	4,0	8,15	7,61	7,83	5,71	5	0	0
III	6,4	8,42	8,2	8,47	5,84	5	0	0
IV	10,2	8,66	8,3	8,64	5,35	5	0	0

- TABLEAU N° 13 : 1ER ESSAI DE TOXICITE SUR BAIN DE PELAIN

Dans ce premier essai, la CL 50-24 H du bain de pelain n'a pu être déterminé, car le domaine de concentration choisi est en deça de la gamme de mortalité.

Cependant, un deuxième essai a été fait avec les mêmes poissons (ces derniers ont été réutilisés après un temps de récupération dans un bac remplis d'eau de dilution).

Ce deuxième essai est donné par le tableau n° 14

N° DES CRISTALISOIRES	DE L'EFFL.	pH INITIAL	pH FINAL	[O ₂] DISSOUS INITIAL	[O ₂] DISSOUS FINAL	NBRE DE POISSONS TESTES	NBRE DE POISSONS MORTS	% DE MORTALITE
I	10,2	8,63	8,3	8,42	6,5	5	0	0
II	11,2	8,83	8,5	8,37	5,83	5	3	60
III	14,0	9,07	8,7	7,91	6,02	5	5	100
IV	19,6	9,11	9	8,32	5,44	5	5	100

- TABLEAU N° 14 : 2E ESSAI DE TOXICITE SUR BAIN DE PELAIN

- a - Détermination de la CL 50 - 24 H à vue :

[-] partir du graphe n° , on détermine la CL 50 - 24 H du bain de pelain qui s élève ainsi à 11,7 ml/l, soit 1,17 %

La toxicité en équitox = 85,47.

- b - Calcul de la CL 50 - 24 H par regression linéaire :

[a] méthode de regression linéaire a donné la valeur de la CL 50-24 du bain de pelain. Elle est égale à :

CL 50 - 24 H = 11,15 ml/l soit 1,115 %

en Equitox = 89,68

avec un coefficient de corrélation $r = 0,67$

a b = 4,11

L'équation de la droite de regression

$$y = 4,11 + 4,11 x$$

[a] précision avec laquelle est obtenu la CL 50 - 24 H du bain de pelain est relativement faible ($r = 0,67$). Cependant, elle peut être prise comme valeur donnant l'ordre de grandeur réelle de la CL 50 - 24 H espérée.

- VII - 4-3 - Validité des résultats :

[es] résultats obtenus sont considéré comme valables si les conditions suivantes sont respectées :

- La concentration en oxygène dissous mesurée dans les solutions d'essai et à la fin de l'essai, est égale à au moins 60 % de la saturation ;

- La CL 50 - 24 H du dichromate de potassium se situe entre 200 et 400 mg/L.

Pour s'assurer donc de la validité de nos résultats, des mesures de la concentration en O_2 dissous avant et après essai, ainsi qu'un test au dichromate de potassium ont été réalisés.

[a] première condition a été respectée puisque les valeurs en O_2 dissous mesurées au cours de chaque test dépassent les 60 % de la saturation. (Voir Tableau n° 12, 13 et 14).

Remarque : La température des solutions étant $23^\circ C$, la concentration de saturation en O_2 dissous est de 8,57 mg O_2 /L.

Pourcentage de mortalité

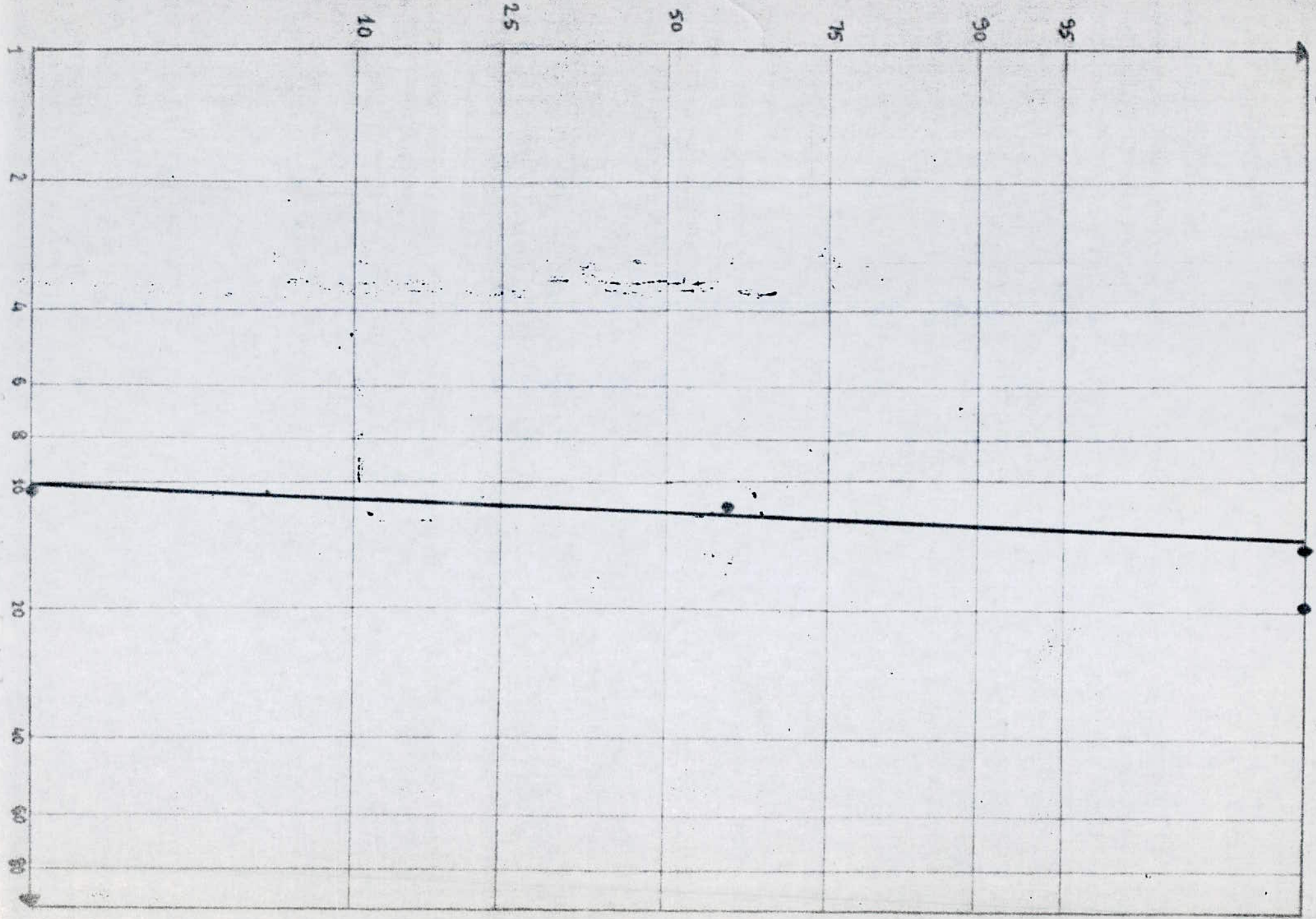


Fig 8: representation graphique du test sur bain de pelain.

Quant à la CL 50 - 24 H du dichromate de potassium, elle a été déterminée de la même façon que celle des échantillons de pelain et de tannage.

Le Tableau n° 15 montre les résultats de l'essai sur le dichromate de potassium.

N° DES CRISTALLISOIRES	[] DE $K_2Cr_2O_7$	pH INITIAL	pH FINAL	O ₂ DIS-SOUS INITIAL	O ₂ DIS-SOUS FINAL	NBRE DE POISSONS TESTES	NBRE DE POISSONS MORTS	% DE MORTALITE
I	200	6,51	7,75	7,1	5,18	5	0	0
II	250	6,40	6,33	8,49	5,92	5	1	20
III	300	6,04	6,30	8,73	5,93	5	2	40
IV	400	5,90	6,09	8,82	5,61	5	4	80

- TABLEAU N° 15 : ESSAI DE TOXICITE SUR $K_2Cr_2O_7$.

- a - Détermination de la CL 50 - 24 H à vue :

La CL 50 - 24 H du dichromate de potassium est déterminée à partir du graphe n° et on obtient :

$$CL\ 50 - 24\ H = 0,32\ g/l = 320\ mg/l$$

soit 32 %

$$La\ toxicité\ en\ Equitox = 3,125$$

La CL 50 - 24 H du dichromate de potassium peut être exprimée en mg/l de Cr^{VI} . Elle est de : 113,2 mg Cr^{VI} /l soit 11,32 %

- b - Calcul de la CL 50 - 24 H de $K_2Cr_2O_7$ par regression linéaire :

Afin donc de déterminer cette CL 50 - 24 H d'une façon précise, on a utilisé la méthode de la regression linéaire. Cette méthode a donné la CL 50 - 24 H suivante :

$$CL\ 50 - 24\ H = 325\ mg/l\ soit\ 114,96\ mg\ Cr^{VI}/l.$$

$$Toxicité\ en\ Equitox = 3,07$$

où le coefficient de corrélation $r = 1$

$$a = -80 ; b = 0,4$$

$$L'équation\ de\ la\ ligne\ de\ regression\ est\ y = -80 + 0,4\ x.$$

Le coefficient de corrélation r étant égal à 1, la CL 50 - 24 H obtenue est très précise, voire idéale. Elle est comprise entre 200 et 400 mg/l (ce qui montre bien le respect de la deuxième condition).

Pourcentage de mortalité

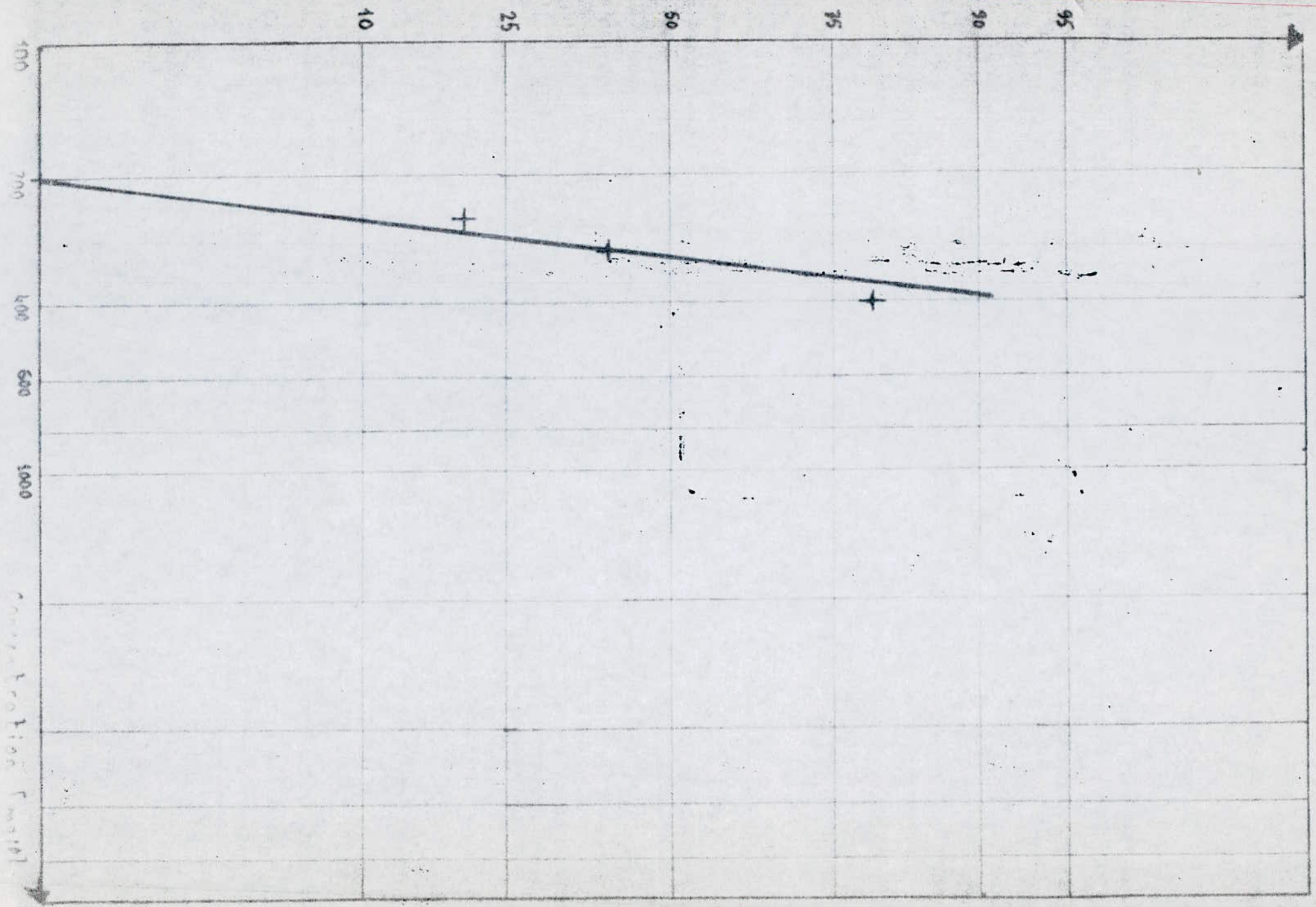


fig 9: représentation graphique du test sur K_1, Cr_2, O_4

(Les tests de contrôle étant positifs, le déroulement de nos essais a lieu dans des conditions optimales et conformément à la norme.

/) Nous résumons en tableau n° 16 tous les résultats obtenus :

Echantillon	$K_2Cr_2O_7$	Tannage	Pelain
CL 50-24 H	35 mg/l	0,9 %	1,17 %

- TABLEAU N° 16 : RESULTATS OBTENUS LORS DES ESSAIS DE TOXICITE.

En conclusion de ces expériences, nous aimerions relater quelques observations faites lors du déroulement des tests, observations qui peuvent vraiment émouvoir aux écologistes en tant que défenseur de la nature et des animaux. En effet, dès la mise en contact avec l'eau à tester, les poissons montraient un comportement anormal qui s'accroissait aux premières heures du test, soit environ après 2 heures de contact pour les concentrations voisines de la CL 50 - 24 H et beaucoup plus tard, après environ 6 heures de contact, pour les solutions voisines la CL 100 - 24 H. Ce comportement anormal se caractérise par un état de stress traduit par des mouvements violents et désordonnés, ainsi que des sauts tentant de sortir du bain. Dans leurs dernières heures de survie, les mouvements des poissons se ralentissent ; ils ne réagissent que lorsqu'on donnait des petits coups sur la paroi externe du cristallisoir. A ce stade, la peau des poissons prenait par endroit (au niveau des nageoires surtout) une coloration rougeâtre comme touchés par des lésions profondes. Enfin les poissons se tournaient sur le dos pour s'immobiliser irréversiblement.

- VII - 4-4 Interprétation des résultats :

En se référant aux résultats des analyses effectuées et résumées dans le tableau n° 17, nous remarquons que le bain de tannage est légèrement plus toxique que celui du pelain (Dans l'ordre, tannage - pelain, le rapport de toxicité s'élève à environ 5 : 4). Ces rapports de toxicité peuvent être corrélés à la charge polluante des effluents testés qui est résumée dans le tableau n° 17.

Paramètres	DCO mg/l	DBO ₅ mg/l	Cl ⁻ mg/l	S ²⁻ mg/l	Chrome mg/l
Tannage	10.000	non mesurable	32000	120	4000
Pelain	40.000	1000	4000	900	-

- TABLEAU N° 17 : CHARGE POLLUANTE DES EFFLUENTS TESTES .

Dans ce tableau, nous remarquons l'influence du milieu minéral sur l'ampleur de la toxicité. Dans le pelain, qui ne contient aucun sel de chrome, la toxicité des sulfures est bien mise en évidence en ce sens qu'à concentration en chlorures plus ou moins voisines dans les deux bains, une teneur en S^{2-} de 900 mg/l exerce environ la même toxicité que 120 mg/l de S^{2-} et 4000 mg/l de Cr^{3+} .

~~(Rappelons qu'en tant que produit pur, les sulfures sont 17 fois plus toxiques que le chrome trivalent (15))~~

En outre, on observe également que le bain de tannage est beaucoup plus toxique que le bichromate de potassium.

CL 50 - 24 H de $K_2Cr_2O_7 = 35 \text{ mg/l} = 115 \text{ mg/l en } Cr^{+6}$

CL 50 - 24 H du bain de tannage = 9 ml/l = 36 mg/l en Cr^{+3}

Dans notre cas, le chrome trivalent apparaît 3 fois plus toxique que le chrome hexavalent ; cela est dû, nul sans doute au phénomène de synergie dans le bain de tannage. (pH très bas, teneur en Cl^- élevée).

Les CL 50 - 24 H obtenues lors de ces essais montrent ainsi, le taux de dilution qu'il faudrait observer au niveau de l'Oued et Lac de Reghaïa pour ne causer que la mortalité de la moitié de la population piscicole de ces récepteurs. En extrapolant cela aux volumes des rejets de la tannerie, on ne peut que déduire l'incapacité de l'Oued à jouer son rôle d'auto-épuration en diluant ces rejets. Un traitement s'impose d'urgence au niveau de cette unité, qui représente l'une des sources les plus polluantes de la région industrielle d'Alger.

VIII - CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS :

Globalement, notre travail peut se subdiviser en deux grandes parties :

- Evaluation de la charge polluante de l'ENIPEC ;
- Toxicité des rejets de cette unité par le biais de tests sur poissons.

[-] la lumière des résultats de la 1ère partie, l'évaluation de la pollution engendrée par l'unité a permis de tirer les conclusions suivantes :

- Un important volume d'eaux résiduaires est déversé quotidiennement, caractérisé par une charge polluante élevée en matières organiques et minérales.
- Des teneurs en éléments toxiques très alarmantes causant, nul sans doute, un épuisement de l' O_2 dissous de Lac de Reghaïa, et par conséquent, pouvait entraîner l'asphyxie des organismes aquatiques du Lac.
- Une forte pollution - azotée, due essentiellement aux produits azotés utilisés dans le process de fabrication du cuir.
- Une forte salinité, dépassant de loin les normes admises.

Les essais de toxicités, effectués dans la deuxième partie de notre travail, ne font que confirmer l'ampleur de cette pollution et de la gravité de la

situation régnante au niveau de la zone industrielle de Rouiba. Aussi, le chrome trivalent utilisé comme tannin semble être le paramètre déterminant de la toxicité des rejets de la tannerie de Rouiba : La CL 50 - 24 H de ce bain est de 0,9 % ; en d'autres termes il suffit de 9 ml de ce bain par litre d'eau pour causer la mortalité de la moitié de la population faunistique, du Lac de Reghaïa !...

Ce constat nous laisse perplexe ; des mesures de détoxification des rejets de la tannerie s'imposent par une série d'actions à court et long terme :

- a - A court terme :

(es actions à court terme se situent au niveau du process de fabrication du cuir :

* Utilisation en quantité plus modérée de certains produits chimiques avant leur introduction dans les foulons, notamment en chrome et sulfures.

* Exploiter au maximum les bains par épuisement et réutilisation ;

- b - A long terme :

Une station d'épuration des rejets de l'unité ENIPEC est recommandée. Notons qu'elle existe au sein de cette unité, mais elle est non fonctionnelle. La pollution toxique de la tannerie est facilement éliminée car les produits qui en sont responsables sont bien définis, et il est aisé de les isoler.

Ce traitement consiste en :

* Oxydation catalytique des sulfures :

Les eaux de pelains séparées des autres eaux de l'unité sont violemment brassées à l'aide d'air surpressé afin d'assurer un mélange intime de l'air et de l'eau. Le sulfate de Fer permet d'assurer la dissulfuration des sulfures, précédé par un prétraitement afin d'éliminer les crottes et salissures.

* Traitement des rejets des bains de tannage :

(e traitement se fait par précipitation de chrome par l'acide sulfurique. Cette opération nécessite l'emploi d'un filtre presse pour donner un gâteau aisément manipulable.

Un recyclage direct du bain résiduaire de tannage au chrome est possible et fait diminuer d'une façon considérable sa charge polluante.

-§- /)) ETHODES DE DOSAGES -§-

- (1) - Dosage des chlorures : Méthode de Mohr (21)
- (2) - DCO : Méthode par dichromate de potassium (21)
- (3) - DBO_5 : Par Respirométrie
- (4) - Dosage des sulfures : Méthode iodométrique (21)
- (5) - Dosage du chrome : Par Torche à plasma
- (6) - Dosage des nitrates et nitrites : Autoanalyseur
- (7) - Dosage de l'ion ammonium : Méthode de Nessler (21)
- (8) - Dosage de l'Azote total : Méthode de Kjeldahl (21).

—o—o—o—o—o—o—o—o—

- 14 - A. CHRETIEN - Chimie des éléments B. Oxydes et sulfures minéraux.
Chimie des éléments A. Sous-groupes VIa. Cr, Mo,
Paris éd. Scientifiques C. Hermant sd.
- 15 - LEBICIR . Toxicité des effluents de l'ENIPEC Rouiba - Reghaïa
Projet de fin d'étude ENP. 1988.
- 16 - A. BRUYANTS . Chimie générale Tome VI
J.C. JUNGERS Dunod Paris 1961.
- 17 - C. GUYOT. l'Hydrologie.
Presse universitaire de France. 2^e ed "Que Sais-je?" 1974
- 18 - L. BENDIB. Etude du traitement des eaux usées de la tannerie
mégisserie de Rouiba Projet de fin d'ét. promot. Juin 80 INA.
- 19 - M. ALLANI Contribution à l'étude de la pollution engendrée par la
tannerie - mégisserie de Rouiba.
Projet de fin d'étude promotion Juin 87 ENP.
- 20 - LACAZE . Pollution Marine. Dunod Paris 1980
- 21 - J. RODIER. l'analyse de l'eau : eaux résiduaires, eaux naturelles,
eau de mer . 6^e ed Dunod Techniques
- 22- Association Française de normalisation
AFNOR T90-303. 1985

