Université Sidi Mohammed Ben Abdellah
Faculté des Sciences Dhar El Mahraz- Fès
Centre d'Etudes Doctorales
"Sciences et Technologies"

Formation Doctorale : RNE2D

Discipline : Chimie de l'environnement

Spécialité : Chimie-Physique appliquée

Laboratoire : LIEME

THESE DE DOCTORAT

Présentée par

Anass OMOR

Contribution au traitement des sulfures dans les effluents des tanneries et profil épidémiologique des tanneurs de la ville de Fès

Soutenue le 21 Septembre 2019 devant le jury composé de :

Pr. TALEB Mustapha	***FSDM-Fès***	***Président***
Pr. TALEB Abdeslam	***FST-Mohammedia***	***Rapporteur***
Pr. BOUKHLIFI Fatima	***FS-Meknès***	***Rapporteur***
Pr. EL ABDELLAOUI Abdelfatah	***FSDM-Fès***	***Rapporteur***
Pr. SFAIRA Mouhcine	***FSDM- Fès***	***Examinateur***
Pr. MERZOUKI Mohamed	***FSDM, Fès***	**Examinateur**
Pr. AINANE Tarek	***EST-Khénifra***	**Examinateur**
Pr. RAIS Zakia	***FSDM-Fès***	**Directrice de thèse**
Pr. Karima ELRHAZI	***FMP-Fès***	**Co-directrice de thèse**

Année universitaire : 2018-2019

« La culpabilité ne s'attache qu'à celui qui demeure ignorant quand il a une chance d'apprendre. »

Frank Herbert

REMERCIEMENTS

Avant tout, je voudrais remercier Dieu tout-puissant de m'avoir donné la force, les connaissances, l'aptitude et la possibilité d'entreprendre cette étude de recherche et de la compléter de manière satisfaisante. Sans ses bénédictions, cette réalisation n'aurait pas été possible.

A l'issue de la rédaction de cette thèse, je suis convaincu que la recherche est loin d'être un travail solitaire. En effet, je n'aurais jamais pu réaliser ce travail doctoral sans le soutien d'un grand nombre de personnes qui m'ont permis de progresser dans cette phase de « l'apprenti chercheur »

En premier lieu, je tiens à remercier ma directrice de thèse, le professeur **Zakia RAIS**, pour la confiance qu'elle m'a accordée en acceptant d'encadrer ce travail doctoral qui a été réalisé au sein des laboratoires d'Ingénierie d'Électrochimie de Modélisation et d'Environnement LIEME de la Faculté des Sciences Dhar El Mahraz de Fès, le Laboratoire de Biotechnologie et le laboratoire Epidémiologie de Recherche Clinique et Santé Communautaire-LERCSC de la Faculté de Médecine et de Pharmacie-FMP-Fès. Elle a toujours été là pour apporter son soutien et ses conseils. Elle m'a donné une inspiration et des suggestions inestimables dans ma quête de connaissances. Je tiens à la remercier chaleureusement pour sa disponibilité à toute épreuve, sa patience, sa rigueur, son aide et son écoute permanente tout au long de ce travail. Elle m'a prodigué toute la liberté de poursuivre mes recherches tout en m'assurant silencieusement et de manière non intrusive de rester sur la bonne voie et de ne pas m'écarter de l'essentiel de mes recherches. Sans ses conseils avisés, cette thèse n'aurait pas été possible et je lui serai éternellement reconnaissant de son aide.

Je tiens à remercier le professeur Madame **Karima EL RHAZI**, Professeur à la Faculté de Médecine et de Pharmacie de Fès, qui a co-dirigé ce travail, pour son investissement de qualité dans le suivi scientifique des résultats de la partie épidémiologie, ses précieuses recommandations et orientations, et surtout d'avoir accepté de me Co-encadrer. Je lui adresse mes remerciements les plus respectueux.

J'ai le grand plaisir d'adresser mes profonds et sincères remerciements à Monsieur le Professeur Mustapha TALEB, Directeur du laboratoire d'Ingénierie d'Electrochimie de Modélisation et d'Environnement (LIEME), pour l'accueil qu'il m'a réservé dans son laboratoire, d'être présent à certains moments où j'avais besoin de motivation et de propulser

ma thèse et de m'aider à rassembler des données pour mes recherches. son soutien, son encouragement et ses idées crédibles ont grandement contribué à l'achèvement de cette thèse, et aussi pour l'honneur qu'il me fait d'être le président de jury de ce travail.

Je souhaite remercier tout particulièrement Monsieur le Pr. **Mohammed MERZOUKI**, professeur à la Faculté des Sciences Dhar El Mahraz de Fès, sans qui ce travail n'aurait pu aboutir, de m'avoir accepté dans son laboratoire de biologie (LB) et prodigué toute l'aide nécessaire.

Messieurs Pr. ***Abdeslam* Taleb, Abdelfattah Abdellaoui, Fatima Boukhlifi** ont bien voulu me faire l'honneur de juger ce travail en étant rapporteurs. Je leur adresse mes remerciements les plus respectueux.

Je suis profondément reconnaissant à monsieur ***AINANE Tarek*** professeur à EST - Khénifra**, Monsieur Mohammed Merzouki et Monsieur Mouhcine Sfaira** professeurs à la Faculté des Sciences Dhar El Mahraz de Fès pour avoir accepté d'examiner ce travail et pour l'intérêt qu'ils y ont chacun porté.

Mes plus vifs remerciements à Monsieur le Pr. **Mohammed Moubtassime**, Vice-directeur du laboratoire de recherche: 2LCD, Faculté des lettres et des sciences humaines - Dhar Mehraz, Fès et Coordinateur du GELEO (Groupe de Professeurs de Langues Étrangères Optionnelles) pour ses conseils et son soutien.

Je tiens à remercier chaleureusement tous les partenaires industriels et ministériels qui ont participé à ce travail : Ministère de l'environnement, Chambre de commerce, Agence pour le Dédensification et la Rhébilitation de la ville de Fès (ADER), les tanneries modernes et artisanales de la ville de Fès. Leur accueil, leur confiance et leur aide, m'ont été d'un apport des plus profitables pour avoir les données qui m'étaient nécessaires pour la réalisation de cette étude.

Je tiens à exprimer également ma gratitude pour le corps enseignant, pour les conseils avisés qu'ils m'ont souvent prodigué, durant toutes les années de mon parcours universitaire.

Un grand merci à Mademoiselle **Karima Elkarrach** qui m'a aidé, encouragé et soutenu et qui a contribué à rendre l'ambiance de travail très agréable, je te remercie pour ta gentillesse, ta générosité et pour ta disponibilité lors de ces 5 années de mon travail expérimental.

Je remercie également l'ensemble du personnel de la Cité de l'Innovation (CI) de l'Université Sidi Mohamed Ben Abdellah (USMBA)- Fès.

J’adresse mes remerciements à toute l’équipe du laboratoire LIEME et LB, et en particulier à mes collègues doctorants, **Karima Elkarrach, Fatima-Zahra EL Madani** et **Saloua Biyada**, pour tous les échanges techniques et scientifiques quotidiens, les recommandations, les conseils judicieux.

Je ne pourrais passer sous silence, l'aide précieuse que j'ai reçu de **ma Famille**, tout particulièrement de **ma Maman** qui m’a soutenu durant toutes mes années d’études. qui a toujours été près de moi pour m’écouter et me donner de l’énergie et qui n’a jamais épargné le moindre effort pour m’aider et m’encourager.

DEDICACES

Je voudrais dédier ce travail à mes parents dont les rêves pour moi ont abouti à cette réalisation et leurs amour et éducation. Sans leur présence et soutien, je n'aurais pas été où je suis aujourd'hui et ce que je suis aujourd'hui.

Seule une mère peut aimer et donner sans rien attendre en retour. Sans l'insistance et le soutien de ma mère, mon rêve d'exercer dans l'éducation serait resté un rêve.

Celui-ci est pour vous mes parents

Que dieu tout puissant vous protège et vous garde pour nous.

RÉSUMÉ

Au Maroc, la transformation des peaux en cuir génère de grandes quantités d'eaux usées qui sont rejetées dans les cours d'eau sans traitement au préalable. Cela pourrait avoir un impact sur la santé humaine et l'environnement.

Ce travail de recherche consiste à évaluer, d'une part, la charge polluante des effluents de toutes les unités opératoires de deux tanneries moderne et artisanale et de contribuer au traitement des effluents les plus chargés en éléments toxiques; et d'autre part, l'état de santé des travailleurs dans les deux types de tanneries de la préfecture de Fès en estimant les facteurs de risques des symptômes d'eczéma de la peau et ceux manifestant des troubles Oto-Ryno-Laryngologiques (ORL) par une étude épidémiologique transversale. La localisation des données sanitaires et environnementales et leur association ont eu lieu par l'approche SIG.

Pour ce faire, nous avons établi un diagnostic approfondi au niveau des tanneries de la préfecture de Fès qui a montré l'existence de 72 tanneries modernes et 3 tanneries artisanales réparties sur 7 quartiers de la ville de Fès qui emploient respectivement 3635 et 897 personnes. Elles consomment environ 28 à 30 m^3 d'eaux et déversent entre 25 et 28 m^3 d'eaux usées par tonne de peaux traitées dans les cours d'eaux avoisinants : Oued Tghat, Oued Zbal, Oued El Jawahir, Oued El Mehraz et Oued Ain Chkef qui vont vers Oued Fès puis Oued Sebou. Les produits utilisés dans les tanneries modernes sont des bases, des acides et des sels. Les plus nocifs pour l'environnement et la santé sont les sels de dichromate de potassium ($K_2Cr_2O_7$) et de sulfure de sodium (Na_2S). La quantité consommée pour le traitement d'une tonne de peau est d'environ 680 kg. Alors que les tanneries artisanales utilisent des produits naturels et un seul produit chimique, le Na_2S à raison de 5 kg/tonne de peau.

La caractérisation physicochimique des effluents des différentes unités opératoires de traitement de la peau montre une charge organique et minérale dépassant la valeur limite de rejet des eaux usées dans le milieu récepteur. Les effluents des unités d'épilage-pelanage et de bains de chaux sont très basiques et les plus chargées en sulfures et en matières organiques non biodégradables. Toutefois, nous notons que les eaux usées des tanneries artisanales ont presque le 1/10 de la charge polluante de celles issues des tanneries modernes.

Le Suivi spatio-temporel de ces deux polluants, pendant une année, dénote qu'ils ont la même tendance d'évolution et la charge la plus élevée a été enregistrée pendant la période estivale.

Le traitement des sulfure par le chlorure ferrique le précipite presque totalement dans les solutions synthétiques. le rendement d'élimination dépend fortement du pH, de la concentration des ions ferriques (Fe^{3+}) et de la concentration de sulfure initial.

Le traitement, par précipitation, des effluents d'unités d'épilages-pelanages des deux tanneries moderne et artisanale a réduit respectivement 90% et 96% de leur charge. Les 10 % restant dans les effluents de la tannerie moderne ont été éliminés par le traitement biologique SBR.

L'enquête épidémiologique transversale a été menée auprès de 302 travailleurs et a révélé que près de la moitié des travailleurs sont fortement exposés aux produits chimiques dans les deux types de tanneries de la ville de Fès, notamment le sulfure et le chrome. Ces expositions ont des effets importants sur leur santé. Ceci a été confirmé aussi bien par la charge des eaux usées en ces matières dans la majorité des unités opératoires des deux types de tanneries que par l'apparition des symptômes de l'eczéma et des troubles d'ORL.

Mots-clés : Tannerie, traitement des effluents, sulfure, précipitation, SBR, étude épidémiologique transversale, Analyses statistiques, SIG.

ABSTRACT

In Morocco, the transformation of hides into leather generates large amounts of waste water that is discharged into rivers without prior treatment. This could have an impact on human health and the environment.

This research work consists in evaluating, on the one hand, the pollutant load of the effluents of all the operating units of two modern and artisanal tanneries and contribute to the treatment of the effluents with the highest content of toxic elements; and on the other hand, the state of health of the workers in the two types of tanneries of the prefecture of Fez by estimating the risk factors of the symptoms of eczema of the skin and those demonstrating Oto-Ryno-Laryngological disorders (ORL) by a cross-sectional epidemiological study. The location of health and environmental data and their association took place through the GIS approach.

To do this, we have established a thorough diagnosis at the tanneries of Fez prefecture, which showed the existence of 72 modern tanneries and 3 artisanal tanneries over 7 Fez city areas that employ 3635 people and 897 respectively. They consume about 28 to 30 m3 of water and discharge between 25 and 28 m3 of waste water per ton of treated skin in the nearby water courses: Oued Tghat, Oued Zbal, Oued El Jawahir, Oued El Mehraz and Oued Ain Chkef who go to Oued Fez then Oued Sebou. The products used in modern tanneries are bases, acids and salts. The most harmful to the environment and health are potassium dichromate salts (K2Cr2O7) and sodium sulfide (Na2S). The amount consumed for treating one ton of skin is about 680 kg. While artisanal tanneries use natural products and one chemical, Na 2 at a rate of 5 kg / tonne of skin.

The physicochemical characterization of the effluents of the different skin treatment operating units shows an organic and inorganic load exceeding the limit value of wastewater discharge in the receiving environment. The effluents from the unhairing-liming and lime-bath units are very basic and the most loaded with sulphides and non-biodegradable organic matter. However, we note that wastewater from artisanal tanneries is almost 1/10 of the pollutant load of those from modern tanneries.

The spatio-temporal monitoring of these two pollutants for a year, indicates that they have the same trend of evolution and the highest load was recorded during the summer period.

The sulphide treatment with ferric chloride precipitates it almost completely in synthetic solutions. the removal efficiency strongly depends on the pH, the concentration of ferric ions (Fe3 +) and the initial sulphide concentration.

The treatment, by precipitation, of effluents from unhairing-liming units of the two modern and artisan tanneries reduced respectively 90% and 96% of their load. The remaining 10% in modern tannery effluent was removed by SBR biological treatment.

The cross-sectional epidemiological survey was conducted among 302 workers and revealed that almost half of the workers are highly exposed to chemicals in the two types of tanneries in the city of Fez, including sulphide and chromium. These exposures have important effects on their health. This has been confirmed by both the waste water load of these materials in most operating units of the two types of tanneries and by the appearance of the symptoms of eczema and ORL disorders.

Keywords: Tannery, effluent treatment, sulphide, precipitation, SBR, cross-sectional epidemiological study, Statistical analyzes, GIS.

Table des matières

Introduction Générale 1

Partie 1 : Synthèse bibliographique 4

Chapitre I : Etat de l'art du secteur de tannage et de la Pollution générée par les tanneries et son impact sur la santé et l'environnement 5

I. Introduction 5

II. Situation du cuir à l'échelle mondiale et nationale 5

II.1. Echelle mondiale 5

II.2. Echelles nationale et régionale 9

III. Procédés de transformation de la peau en cuir 10

IV. Pollution générée par les tanneries 12

IV.1. Déchets solides 12

IV.2. Déchets gazeux 12

IV.3. Déchets liquides 13

V. Impact de la pollution générée par les tanneries sur la santé 13

V.1. Impact des produits chimiques sur la santé 14

V.2. Données épidémiologiques sur l'impact des produits chimiques 15

VI. Impact de la pollution générée par les tanneries sur l'environnement 17

VII. Conclusion 19

Chapitre II : Méthodes de traitement des effluents des tanneries 20

I. Introduction 20

II. Techniques de traitement des rejets de tannerie 20

III. Techniques de traitement des eaux usées chargées en sulfure 21

III.1. Méthodes physico-chimiques 21

III.1.1. Oxydation 21

III.1.2. Précipitation 23

III.1.3. Aération (O_2) 25

III.1.4. Filtration sur membranes 26

III.2. Méthodes biologiques 27

III.2.1. Traitement biologique aérobie 27

III.2.2. Traitement anaérobie 30

IV. Conclusion....32
Chapitre III : Méthodes d'étude épidémiologique et gestion des données 33
I. Introduction....33
II. Généralités sur l'épidémiologie....33
II.1. Méthodes d'étude épidémiologique....33
II.1.1. Méthode descriptive....33
II.1.2. Etude analytique....34
II.2. Classes de l'étude épidémiologique....34
II.2.1. Classification selon la finalité....34
II.2.2. Classification selon la chronologie....35
II.3. Types d'enquêtes épidémiologiques....35
II.3.1. Enquêtes transversales....35
II.3.2. Enquêtes de cohorte....36
II.3.3. Enquêtes de cas–témoins....36
III. Méthodes de traitement et de gestion des données....36
III.1.Analyse des données....36
III.1.1. Les statistiques descriptives....37
III.1.2. Les statistiques inférentielles....37
III.2. Gestion des données par le SIG....38
III.3.Utilisations du SIG au regard des besoins en santé environnementale....39
IV. Conclusion....41
Partie 2 : Evaluation et traitement de la charge polluante des eaux usées des tanneries....42
Chapitre I : Matériels et méthodes 43
I Introduction....43
II Identification des unités opératoires les plus polluantes dans les tanneries moderne et artisanale....43
III. Echantillonnage....46
IV. Description des moyens analytiques....48
IV.1. Caractérisation physico-chimique....49
IV.2. Caractérisation bactériologique des effluents des deux tanneries....51
V. Traitement des effluents chargés en sulfure....52
V.1. Traitement par précipitation....54
V.2. Traitement bactériologique par réacteur séquentiel discontinu....56
VI. Conclusion....59

Chapitre II : Caractérisation des effluents des tanneries moderne et artisanale 60
I. Introduction 60
II. Caractérisation des effluents des tanneries étudiées 60
II.1. Tannerie moderne 60
II.2. Tannerie artisanale 69
III. Suivi spatio-temporel de la charge des effluents des tanneries moderne et artisanale en ions sulfure et en DCO 76
III.1. Tannerie moderne 76
III.2. Tannerie artisanale 78
IV. Conclusion 79
Chapitre III : Traitement des effluents de l'unité d'épilage-pelanage des tanneries moderne et artisanale 81
I. Introduction 81
II. Identification de la forme des ions sulfure dans les effluents étudiés 81
III. Traitement d'une solution chargée en ions sulfures par la méthode de précipitation 82
III.1. Effet du pH de la solution (procédé 1) 82
III.2. Effet de la concentration d'ions ferrique (procédé 2) dans une solution synthétique 83
III.3. Effet de la concentration en ions sulfure (procédé 3) 84
IV. Traitement des effluents de l'unité d'épilage-pelanage de la tannerie moderne 86
IV.1. Optimisation du pH de l'effluent (procédé 1) 86
IV.2. Optimisation de la concentration des ions ferriques (procédé 2) 87
IV.3. Effet du temps et de la vitesse d'agitation 88
IV.4. Traitement par couplage de la méthode de réacteur séquentielle à la précipitation 89
V. Traitement des effluents de l'unité d'épilage-pelanage des tanneries artisanales 90
V.1. Optimisation du pH de l'effluent (procédé 1) 90
V.2. Optimisation de la concentration des ions ferriques (procédé 2) 91
V.3. Effet du temps et de la vitesse d'agitation 92
VI. Caractérisation de la boue de traitement de la solution synthétique et des eaux usées étudiées 93
VI.1. Dosage des ions sulfate et sulfure dans les boues 93
VI.2. Diffraction des rayons X 93
VI.3. Microscopie électronique à balayage (MEB) 95
VI.4. Spectroscopie infrarouge (FTIR) 96
VII. Conclusion 97

Partie 3 : Etude épidémiologiques et matrice d'indicateurs environnementaux-sanitaire.....99

Chapitre1 : Approche méthodologique.....**Error! Bookmark not defined.**

I. Introduction.....**Error! Bookmark not defined.**

II. Justification de l'étude .....**Error! Bookmark not defined.**

II.1. Hypothèses .....**Error! Bookmark not defined.**

II.2. Objectif principal .....**Error! Bookmark not defined.**

II.3. Objectifs secondaires .....**Error! Bookmark not defined.**

III. Méthodes .....**Error! Bookmark not defined.**

III.1. Aspects organisationnels.....**Error! Bookmark not defined.**

III.2. Type d'enquête .....**Error! Bookmark not defined.**

III.3. Population cible .....**Error! Bookmark not defined.**

III.4. Zone d'étude : Situation géographique .....**Error! Bookmark not defined.**

III.5. Taille de l'échantillon .....**Error! Bookmark not defined.**

III.6. Recueil des données.....**Error! Bookmark not defined.**

III.6.1. Support de recueil des données .....**Error! Bookmark not defined.**

III.6.2. Enquêteurs.....**Error! Bookmark not defined.**

III.6.3. Les variables à l'étude.....**Error! Bookmark not defined.**

III.6.4. Enquête pilote.....**Error! Bookmark not defined.**

III.7. Analyse statistique .....**Error! Bookmark not defined.**

III.9. Aspects éthiques .....**Error! Bookmark not defined.**

IV. Hébergement des données sous SIG.....**Error! Bookmark not defined.**

IV.1. Matériels et méthodes.....**Error! Bookmark not defined.**

IV.2. Localisation des points de jaugeage et collecte des données par MobileMapper (GPS) .....**Error! Bookmark not defined.**

IV.3. Traitement des données collectées par SIG et analyse thématique**Error! Bookmark not defined.**

V. Conclusion.....**Error! Bookmark not defined.**

Chapitre II : Impact des effluents des tanneries sur la santé des tanneurs de la ville de Fès .....**Error! Bookmark not defined.**

I. Introduction.....**Error! Bookmark not defined.**

II. Etat des lieux des tanneries de la ville de Fès .....**Error! Bookmark not defined.**

II.1. Identification des sites d'étude .....**Error! Bookmark not defined.**

II.3. Echantillonnage .....**Error! Bookmark not defined.**

III. Situation épidémiologique des tanneurs de la ville de Fès .....**Error! Bookmark not defined.**

III.1.Données sociodémographiques .....**Error! Bookmark not defined.**

III.2. Informations sur la profession de tannage .....**Error! Bookmark not defined.**

III.3. Tâches exercées .....**Error! Bookmark not defined.**

III.4. Analyse descriptive des symptômes .....**Error! Bookmark not defined.**

III.5. Association entre l'exposition et le risque d'avoir un mauvais état de santé.....**Error! Bookmark not defined.**

III.6. Discussion .....**Error! Bookmark not defined.**

IV. Association entre les paramètres environnementaux et sanitaire .**Error! Bookmark not defined.**

IV.1. Association des données .....**Error! Bookmark not defined.**

VI.2. Carte dynamique environnement santé.....**Error! Bookmark not defined.**

V. Conclusion.....**Error! Bookmark not defined.**

Conclusion Générale .....**Error! Bookmark not defined.**

Références Bibliographiques.....128

Annexe 140

Liste des abréviations

UE	Union Européenne
ppm	Partie par million
OMS	Organisation mondiale de la santé
p	Prévalence
SBR	Réacteur discontinu séquentiel
AD	Digesteur anaérobie
$DB0_5$	Demande biochimique en oxygène cinq jours
DCO	Demande chimique en oxygène
MBR	Bioréacteur à membrane
SIG	Systèmes d'information géographiques
TE	Tanneurs exposés
TNE	Tanneurs non exposés
HCP	Haute commissariat au plan
SECE	Secrétariat d'état chargé en eau
RM	Rejet tannerie moderne
R1M	Rejet d'unité d'épilage-pelanage
R2M	Rejet d'unité de rinçage
R3M	Rejet d'unité dedéchaulage-confitage
R4M	Rejet d'unité de tannage au chrome
RTM	Rejet final de la tannerie moderne
RA	Rejet tannerie artisanale
R1A	Rejet de bain de chaux
R2A	Rejet de la fosse des freintes de pigeons

R3A	Rejet de la fosse de son
R4A	Rejet de tannage
RTA	Rejet final de la tannerie artisanale
ICP	Spectrométrie à Plasma à Couplage Inductif
MEB	Microscopie Electronique à Balayage
IB	Indice des boues
EM	Eléments métalliques
MES	Matières en suspension
PNE	Plan national de l'eau
FTIR	Spectroscopie infrarouge
DRX	Diffraction des rayons X
ORL	Oto-Ryno-Laryngologiques
PTM	Population tannerie moderne
PTA	Population tannerie artisanale
PT	Population total

Liste des Figures

Figure 1 : Production des peaux de bovins à l'échelle mondiale entre les années 2000 et 2009
Figure 2 : Production de cuir en Italie, en Chine et en inde pendant les années 1999 à 2011
Figure 3 : Production de cuir en Argentine, Brésil, Mexique pendant les années 1999 à 2011
Figure 4 : Production de cuir en Turquie et la France pendant les années 1999 à 2011
Figure 5 : Nombre de tanneries à l'Union Européenne entre les années 2002 et 2012
Figure 6 : Effectif des travailleurs dans les tanneries à l'Union Européen entre les années 2002 et 2012
Figure 7 : Répartition des tanneries au Maroc
Figure 8 : Production de cuir tanné au Maroc
Figure 9 : Procédé de tannage des peaux
Figure 10 : Points de prélèvement d'effluents au niveau de la tannerie moderne
Figure 11 : Schéma d'échantillonnage au niveau de la tannerie artisanale
Figure 12 : Traitement des effluents étudiés par Jart-test
Figure 13 : Schéma du traitement
Figure 14 : Principe de fonctionnement du réacteur séquentiel discontinu (SBR)
Figure 15 : Réacteur séquentiel discontinu (SBR) couplé au traitement physico-chimique
Figure 16 : pH des eaux usées des unités opératoires étudiées de la tannerie moderne.
Figure 17 : Conductivité des effluents de la tannerie moderne
Figure 18 : Ions sulfate des effluents étudiés de la tannerie moderne
Figure 19 : Matières en suspension des effluents de la tannerie moderne
Figure 20 : Charge azotée des effluents de la tannerie moderne
Figure 21 : Ions orthophosphate des effluents de la tannerie moderne
Figure 22 : Demande chimique (DCO) des effluents étudiés de la tannerie moderne
Figure 23 : Demande biologique en oxygène (DBO_5) des effluents de la tannerie moderne
Figure 24 : Ration DCO/DBO des effluents de la tannerie moderne
Figure 25 : Ions sulfure des effluents étudiés dans la tannerie moderne.
Figure 26 : pH des eaux usées des unités opératoires des effluents de la tannerie artisanale
Figure 27 : Conductivité des eaux usées des unités opératoires de la tannerie artisanale
Figure 28 : Matière en suspension des eaux usées des unités opératoires de la tannerie artisanale.
Figure 29 : Demande chimique (DCO) des effluents de la tannerie artisanale
Figure 30 : Demande biologique en oxygène (DBO_5) des effluents de la tannerie artisanale
Figure 31 : Rapport DCO/DBO_5 des effluents de la tannerie artisanale
Figure 32 : Charge azotée des effluents de la tannerie artisanale
Figure 33 : Ions orthophosphate des effluents de la tannerie artisanale.
Figure 34 : Ions sulfate des effluents de la tannerie artisanale
Figure 35 : Ions sulfure des effluents de la tannerie artisanale
Figure 36 : Suivi spatio-temporel des ions sulfure des effluents de la tannerie moderne
Figure 37 : Suivi spatio-temporel de la DCO des effluents de la tannerie moderne
Figure 38 : Suivi spatio-temporel de sulfure dans les unités opératoires de la tannerie Artisanale
Figure 39 : Suivi spatio-temporel de la DCO dans les unités opératoires de la tannerie Artisanale
Figure 40 : Diagramme de Pourbaix du soufre (Pourbaix, 1963)
Figure 41 : Effet du pH sur le taux d'élimination du sulfure d'hydrogène.
Figure 42 : Effet de la dose de Fe^{3+} sur l'élimination des différentes concentrations en ions sulfure dans une solution synthétique

Figure 43 : Effet de la concentration en ions sulfure
Figure 44 : Effet de la dose de Fe^{3+} sur l'élimination des différentes concentrations en ions sulfure dans une solution synthétique
Figure 45 : Effet du pH sur l'élimination des ions sulfure et de la DCO des effluents d'épilage-pelanage
Figure 46 : Effet des concentrations des ions ferrique sur l'élimination des ions sulfure et de la DCO. Conditions opératoires : pH= 8.5, t = 10 min, V= 150 rpm, T = 24 ° C, $[S^{2-}]_0$=1570,94 $mg.L^{-1}$
Figure 47 : Diagramme potentiel-pH du fer et du soufre (Pourbaix, 1963)
Figure 48 : Effet de la durée d'agitation sur l'élimination des ions sulfure et de la demande chimique en oxygène
Figure 49 : Effet de la vitesse d'agitation sur l'élimination des ions sulfure et de la demande chimique en oxygène.
Figure 50 : Effet du pH sur l'élimination des ions sulfure et de la DCO des effluents d'épilage-pelanage
Figure 51 : Effet des concentrations des ions ferrique sur l'élimination des ions sulfure et de la DCO. Conditions opératoires : pH= 8.5, t = 10 min, V= 150 rpm, T = 24 ° C, $[S^{2-}]_0$=829,55 $mg.L^{-1}$
Figure 52 : Effet de la vitesse d'agitation sur l'élimination des ions sulfure et de la demande chimique en oxygène
Figure 53 : Effet de la durée d'agitation sur l'élimination des ions sulfure et de la demande chimique en oxygène.
Figure 54 : Spectre DRX du précipité après traitement de la solution synthétique
Figure 55 : Spectre DRX du précipité après traitement des eaux usées d'unité d'épilage-pelanage de la tannerie moderne
Figure 56 : Spectre DRX du précipité après traitement des eaux usées d'unité d'épilage-pelanage de la tannerie artisanale
Figure 57 : Images de la Microscopie Electronique à Balayage (MEB) de la boue de traitement des eaux synthétiques (a), des eaux usées des unités d'épilage-pelanage de la tannerie moderne (b) et artisanale (c)
Figure 58 : Spectres FTIR des boues de précipitation des ions sulfure par le chlorure de fer
Figure 59 : Répartition Géographique de la ville de Fès
Figure 60 : MobilMapper 6
Figure 61 : Cartographie des sites d'études
Figure 62 : Les Oueds traversant la ville de Fès et les zones où les tanneries sont situées
Figure 63 : Carte dynamique eaux usées des tanneries modernes et artisanales et santé des travailleurs

Liste des tableaux

Tableau 1 : Relation entre le taux de sulfure d'hydrogène (H_2S) et les manifestations cliniques (Crook et al. 2017)
Tableau 2 : Produits utilisés lors du traitement du cuir et risques pour la santé (Khatoon 2012)
Tableau 3 : Impacts des produits chimiques utilisés dans les tanneries sur l'environnement (REMA 2012)
Tableau 4 : Avantages et inconvénients des oxydants d'ions sulfure dans l'eau (Duranceau et al. 2010)
Tableau 5 : Avantages et inconvénients des méthodes de traitement de H_2S par aération
Tableau 6 : Avantages et inconvénients des méthodes de traitement des eaux usées des tanneries par filtration
Tableau 7 : Elimination du sulfure d'hydrogène en utilisant la chimiotrophie
Tableau 8 : Effet de la formation de sulfure dans les réacteurs anaérobies
Tableau 9 : Traitement du sulfure d'hydrogène par les phototrophes (Midha et Dey 2008)
Tableau 10 : Techniques statistique pour le traitement des données
Tableau 11 : Interprétation des valeurs du coefficient (r) de Pearson
Tableau 12 : Pertinence du SIG pour les services essentiels de santé publique environnementale (Miranda et al. 2005; Esri 2011)
Tableau 13 : Quantité des produits chimiques et d'eau consommée lors du traitement d'une tonne de peaux de bovins dans la tannerie moderne.
Tableau 14 : Quantités des produits chimiques, végétaux et d'eau consommée lors du traitement d'une tonne de peaux de bovins dans la tannerie artisanale
Tableau 15 : Notations des points de prélèvements d'effluents
Tableau 16: Méthodes d'analyse des paramètres physicochimiques (Rodier J. et al., 2009)
Tableau 17 : Caractérisation bactériologique des effluents de la tannerie moderne.
Tableau 18 : Eléments métalliques caractérisant les effluents de la tannerie moderne
Tableau 19 : Caractérisation bactériologique des eaux usées des unités opératoires de la tannerie artisanale
Tableau 20 : Eléments métalliques caractérisant les effluents de la tannerie artisanale
Tableau 21 : DCO et sulfures des eaux usées traitées par couplage système SBR à la précipitation
Tableau 22 : coordonnées géographique (X, Y) des tanneries modernes et artisanales
Tableau 23 : Répartition des tanneries modernes et fosses artisanales dans la ville de Fès
Tableau 24 : Caractéristiques sociodémographiques des travailleurs dans les tanneries modernes (PTM) et artisanales (PTA)
Tableau 25 : Caractéristiques des personnes enquêtées, au niveau des deux populations d'étude (PTM et PTA), Fes, Maroc
Tableau 26 : Catégories des tâches dans les tanneries modernes et artisanales sélectionnées
Tableau 27 : Pourcentage des principales pathologies chez les deux populations
Tableau 28 : Effet de l'âge, du temps d'exposition, des années d'expérience, du type de tanneries et de la population exposée / non exposée sur la santé.
Tableau 29 : Concentrations des ions S^{2-} et Cr total dans les eaux usées des unités d'épilage-pelanage et de tannage et état de santé des tanneurs.
Tableau 30 : Association entre les problèmes de santé et les paramètres environnementaux
Tableau 31 : Impact des eaux usées chargées en chrome et en sulfure sur la santé des tanneurs dans les tanneries modernes et artisanales.

Introduction Générale

Le changement accéléré de la qualité de l'eau, à cause de la pollution industrielle, est l'une des principales préoccupations environnementales à travers le monde (De Haas & Popov 2018; Naushad 2018). De même au Maroc, les eaux usées industrielles sont devenues un problème en raison du taux de croissance élevé des industries et de la quantité énorme des effluents rejetés dans l'environnement sans traitement au préalable. Le secteur de tannage est l'une de ces importantes activités industrielles qui consiste en la transformation de la peau animale en cuir par élimination des lipides et des poils par différents processus et traitement de la peau pour la rendre inaltérable et rigide.

Deux procédés de tannage sont utilisés, le tannage industriel au chrome et le tannage végétal ou artisanal. Quelque soit le procédé, cette activité génère de grands volumes d'eaux usées, généralement chargés en matières organiques non biodégradables et minérales toxiques.

A l'échelle mondiale, entre 70% et 80% du cuir sont obtenus par le procédé de tannage au chrome (Shegani 2015; Aboulhassan et al. 2015). Ce procédé utilise plusieurs agents chimiques (hydroxyde de sodium (NaOH), chlorure de sodium (NaCl), le dichromate de potassium ($K_2Cr_2O_7$), la chaux ($Ca(OH)_2$), les chlorures (Cl^-), l'acide sulfurique (H_2SO_4), l'acide formique (HCOOH), le sulfure de sodium (Na_2S) et les sels de sodium et d'ammonium) (Sawadogo et al. 2012; Chowdhary et al. 2018) et produisent d'énormes volumes d'eaux résiduaires et des déchets solides. En outre, ces effluents contiennent des débris de chair et des poils, des colloïdes protéiques, des graisses, des tanins, des colorants ainsi que des éléments toxiques tels que les sulfures et le chrome (Jin et al. 2012; Saadia et al. 2017; Ziati et al. 2018).

Le sulfure de sodium et le sulfate de chrome sont respectivement employés pour l'épilage-pelanage des peaux et pour leur tannage. Les eaux usées issues de ces opérations sont chargées en ces polluants toxiques peuvent contaminer les rivières, les retenues d'eaux et les sols si aucune précaution environnementale n'est prise en considération. Plusieurs travaux de recherches antérieurs ont prouvé l'efficacité de certains procédés de traitement du chrome tels que l'adsorption sur charbon actif (Louarrat et al. 2018; Mella et al. 2019) et électrocoagulation (Elabbas et al. 2016; Gerek et al. 2016; Moradi et Moussavi 2019).

A la ville de Fès, une station de déchromatation est installée pour les industries de tannage de la zone industrielle de dokkarat de capacité de traitement de 50 m^3/j. Le chrome est récupéré à

98 % par précipitation sous forme de gâteau dans des conditions de pH et de charge de coagulant bien déterminées. Cependant, les sulfures utilisés pendant le processus d'épilage-pelanage ne sont pas encore traités et ont des conséquences cruciales sur l'environnement et la santé des travailleurs surtout que les normes de rejets des eaux usées ne sont pas encore établies pour ces composés. Ces derniers ont une action directe à court terme et exercent aussi une toxicité à plus long terme pour certaines pathologies. Ils peuvnt également participer à la dégradation des matériaux par le phénomène de la corrosion des canalisations d'égouts et le mauvais fonctionnement des processus biologiques de l'usine de traitement des eaux usées. Ainsi, la population habitant à proximité des tanneries pourrait être également touchée si ces polluants ne sont pas correctement traités.

Par ailleurs, des troubles cutanées ou des dermatites de contact ont été diagnostiqués chez des tanneurs de cuir exposés aux agents de conservation appliqués sur les peaux (Ateeq et al. 2016; Michalska-Jakubus et al. 2018; Sarwar et al. 2018). Une irritation des muqueuses de la gorge et du nez et une perforation de la cloison nasale pourrait également survenir après l'inhalation des fumées d'acide chromique et des sulfure libérés au cours du processus de tannage au chrome (Ferreira et al. 2018; Tripathi et al. 2018). De même un contact excessif avec les eaux usées et produits chimiques affectent directement les systèmes respiratoire et cardiovasculaire (Hossain 2016; Islam et al. 2019). La sévérité de l'effet varie en fonction de la durée de l'exposition et de l'état de santé de la population exposée ainsi que du processus de fabrication du cuir. Des études épidémiologiques ont eu lieu sur les travailleurs de l'industrie de tannage de cuir et ont porté principalement sur la mortalité causée par le cancer (Ferreira et al. 2018; Xu et al. 2018), les effets cancérigènes et respiratoires potentiels (Johnson et al. 2018; Vaskova et Kolomaznik 2018) et les troubles cutanés (Sarwar et al. 2018; Green 2018). L'élimination de ces produits avant leur rejet devient impérative et incontournable.

Dans ce contexte, le but de notre recherche est de contribuer au traitement des effluents chargés en sulfures, issus de l'unité d'épilage pelanage de la peau dans une tannerie, qui restent aussi détectables dans les rejets de la station de déchromatation, afin de réduire leur impact sur l'environnement et sur la population exposée ; travailleurs des tanneries modernes et artisanales. Nous nous intéressons aussi à l'estimation des facteurs associés aux risques des symptômes d'eczéma de la peau et ceux manifestant des troubles Oto-Ryno-Laryngologiques (ORL) via une démarche épidémiologique analytique tenant compte du taux de prévalence de ces symptômes.

Afin d'apporter une contribution à ces problématiques, nous proposons les trois parties suivantes :

La première partie consiste en une synthèse bibliographique sur :

- L'état de l'art du secteur de tannage via un diagnostic approfondi auprés d'un certain nombre d'organismes et d'industries des quartiers dokkarat Fès, Chouara, Ain Azleiten de la Médina et Ain Nokbi.
- La pollution générée par les tanneries et son impact sur la santé et l'environnement.
- Les méthodes de traitement des effluents des tanneries.
- Les méthodes d'étude épidémiologique et gestion des données.

Dans la seconde partie du manuscrit, nous décrivons :

- Les méthodes d'évaluation de la charge polluante des eaux usées de deux tanneries moderne et artisanale ;
- La caractérisation physicochimique et bactériologique des effluents des deux tanneries étudiées.
- Les résultats du traitement biologique combiné au traitement chimique des effluents chargés en sulfure.

La troisième partie est dédiée à l'étude épidémiologique au cours de laquelle nous présentons :

- L'approche méthodologique appliquée, décrivant les modalités d'établissement et de réalisation d'une enquête, les outils et les méthodes mettant en œuvre les Systèmes d'Information Géographique – SIG en santé environnementale.
- Les résultats de l'investigation et leur discussion ;
- La matrice d'indicateurs environnementaux et sanitaires permettant d'associer les concentrations des paramètres les plus polluants de l'eau usée des unités d'épilage-pelanage et de tannage des tanneries modernes et artisanales de la ville de Fès aux symptômes d'eczéma de la peau et ceux des troubles d'ORL chez les travailleurs.

Partie 1 : Synthèse bibliographique

Afin d'offrir une évaluation critique et situer le sujet de traitement des effluents des tanneries par rapport à des recherches antérieures et fournir un créneau unique pour la recherche, une étude bibliographique a été effectuée.

Cette partie est conçue en quatre chapitres :

Le premier chapitre a pour principal objectif de décrire l'état de l'art du secteur de tannage à l'échelle mondiale, nationale et régionale, la pollution générée par les tanneries et son impact sur la santé et l'environnement.

Le deuxième dénote les méthodes de traitement des effluents des tanneries.

Le dernier chapitre est consacré aux méthodes d'étude épidémiologique et gestion des données.

Chapitre I : Etat de l'art du secteur de tannage et de la Pollution générée par les tanneries et son impact sur la santé et l'environnement

I. Introduction

L'industrie du cuir joue un rôle de premier plan dans l'économie mondiale notamment dans les pays africains (Mwinyihija & Quiesenberry 2013; Cecilia 2015) et plus particulièrement au Maroc (FEDIC 2015). Le cuir est obtenu par traitement de la peau afin de la conserver en bon état. La méthode de son traitement jusqu'au produit fini (cuir) consomme beaucoup d'eau qui se transforme en eau usée quelque soit la nature de la peau et le procédé utilisé. Ceci pourrait causer de graves dommages non seulement aux êtres humains, mais aussi à l'environnement et à l'écologie, si ces eaux sont déversées dans les milieux naturels sans aucun traitement ni mesure préventive pour réduire leurs effets néfastes sur l'environnement et la santé.

Pour la ville de Fès-Maroc, les eaux usées des unités de tannage des peaux de 14 tanneries du quartier Dokkarat, sont acheminées vers une station de déchromatation, de capacité 50 m^3/j, pour leur traitement et la récupération du chrome en vue de les recycler de nouveau dans le tannage des peaux. Tandis que les autres tanneries rejettent leurs effluents dans l'environnement ou dans les cours d'eau avoisinant.

Ce chapitre présente la situation du cuir à l'échelle internationale, nationale et régionale. Il comprend aussi les procédés de transformation de la peau en cuir, les pollutions générées, ainsi que leurs impacts sur la santé et l'environnement.

II. Situation du cuir à l'échelle mondiale et nationale

II.1. Echelle mondiale

La production de cuir a augmenté ces dernières années, principalement dans les pays en développement (Famielec et Wieczorek-ciurowa 2011). Selon les statistiques de la FAO 2010, la production annuelle mondiale de la peau des bovins s'élève à environ 6 millions de tonnes en 2009 (figure 1) sachant que 1 tonne de peaux des bovins salée humide produit 200 Kg de cuir (Famielec et Wieczorek-ciurowa 2011).

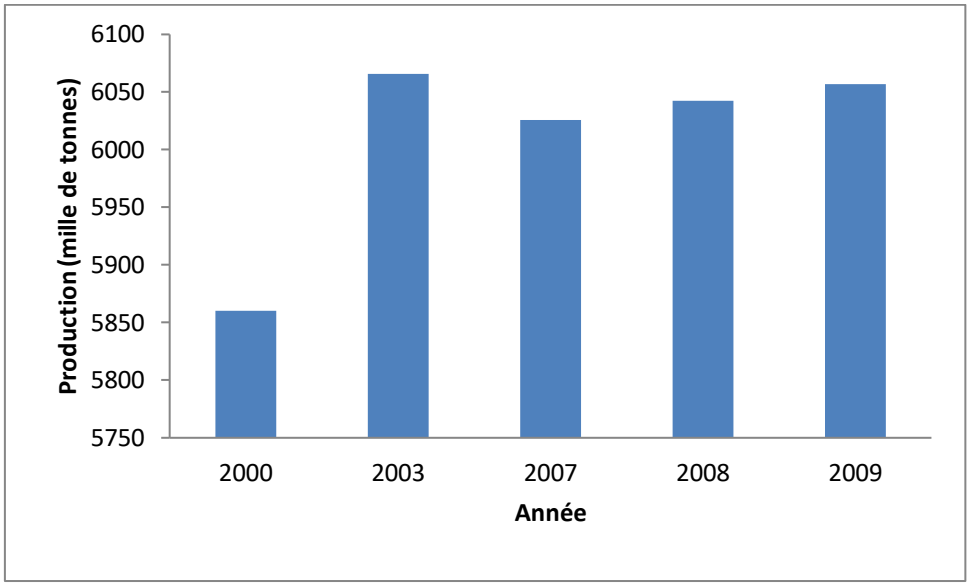


Figure 1 : Production des peaux de bovins à l'échelle mondiale entre les années 2000 et 2009

Actuellement, la Chine est en tête des industries de production de cuir à partir des peaux de bovins suivi de l'Inde, de l'Italie, de l'Argentine, du Brésil, du Mexique, de la Turquie et de la France (Figures 2 à 4) (UNIDO 2010; FAO 2012). Cette production augmente d'une année à une autre pour la plupart des pays exceptés le Mexique, l'Inde et l'Italie. Les dernières années ont été aussi marquées par la croissance rapide des industries de tannage dans le monde et surtout en Chine.

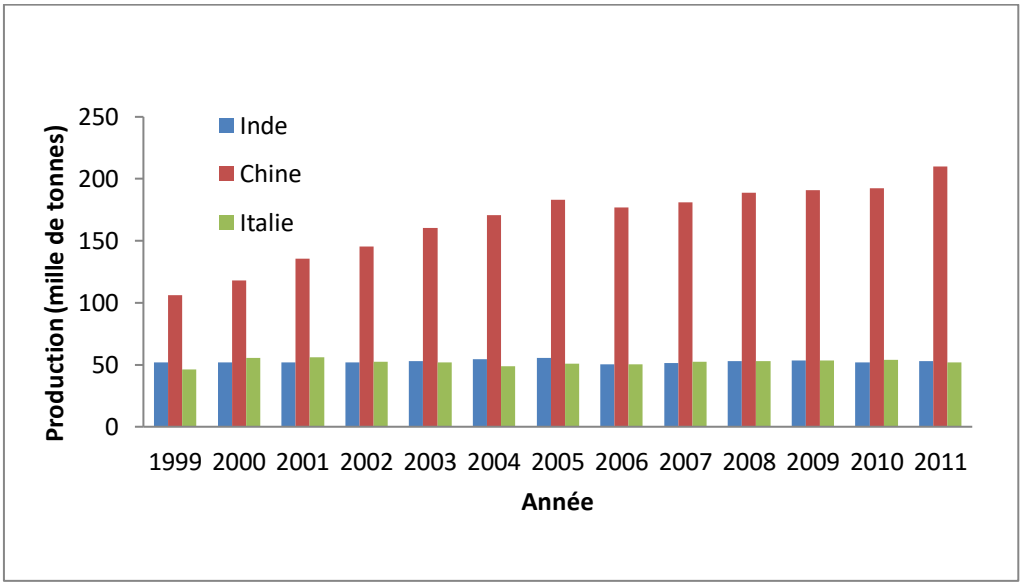


Figure 2 : Production de cuir en Italie, en Chine et en inde pendant les années 1999 à 2011

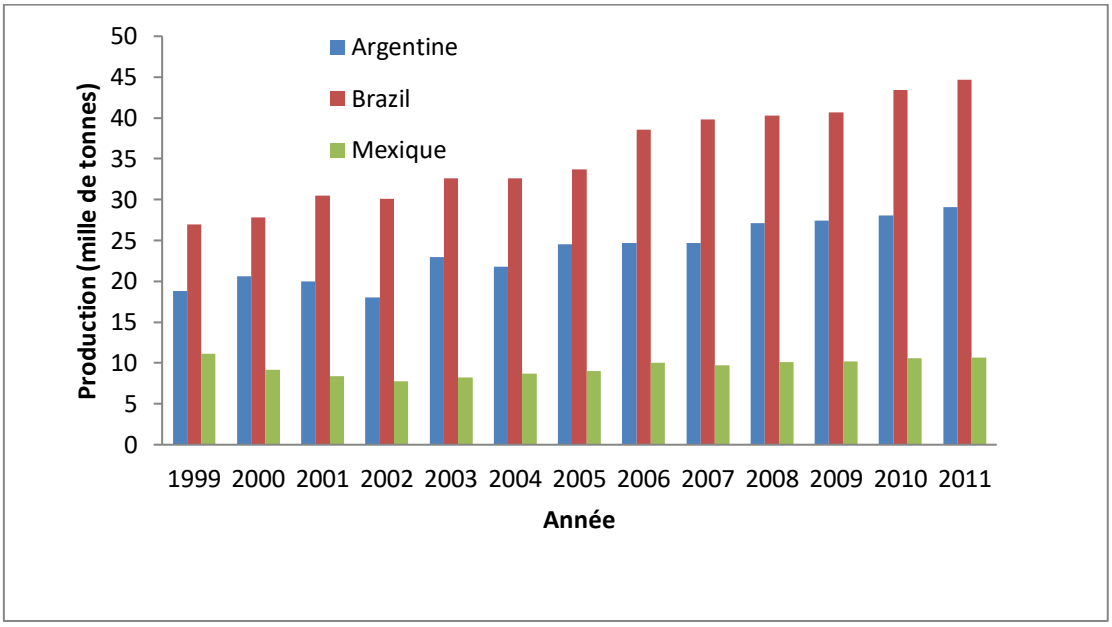


Figure 3 : Production de cuir en Argentine, Brésil, Mexique pendant les années 1999 à 2011

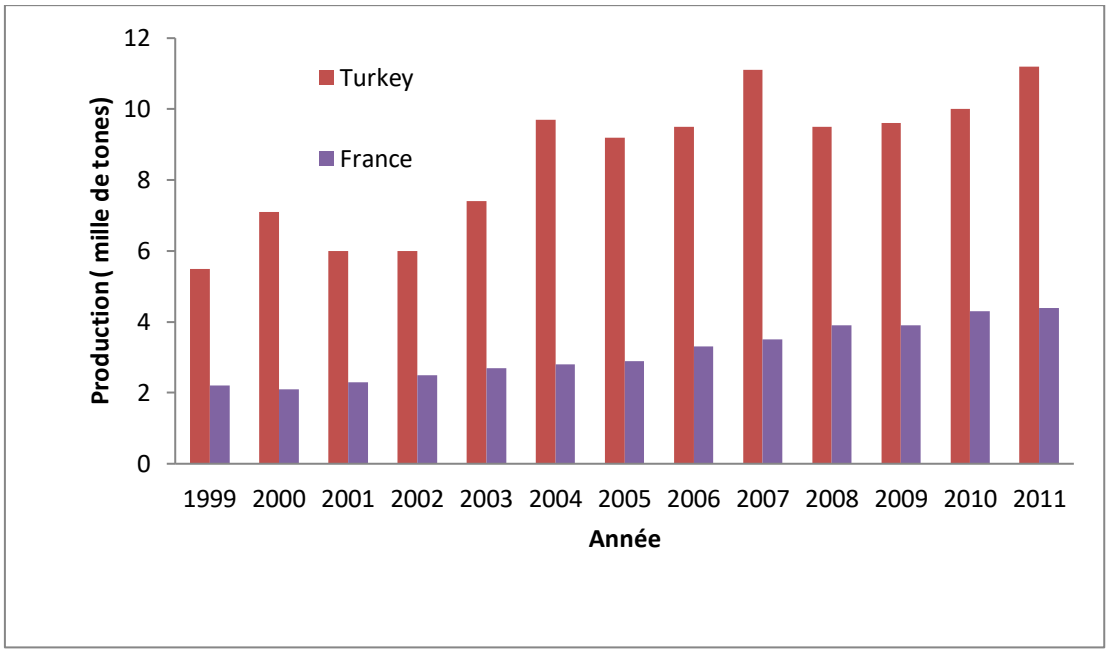


Figure 4 : Production de cuir en Turquie et la France pendant les années 1999 à 2011

Nous notons aussi que les industries du cuir à l'Union Européenne (UE) jouent un rôle important dans le marché international (Cotance 2014) et comptent environ 1532 entreprises et offrent à peu près 27700 emplois en 2012.

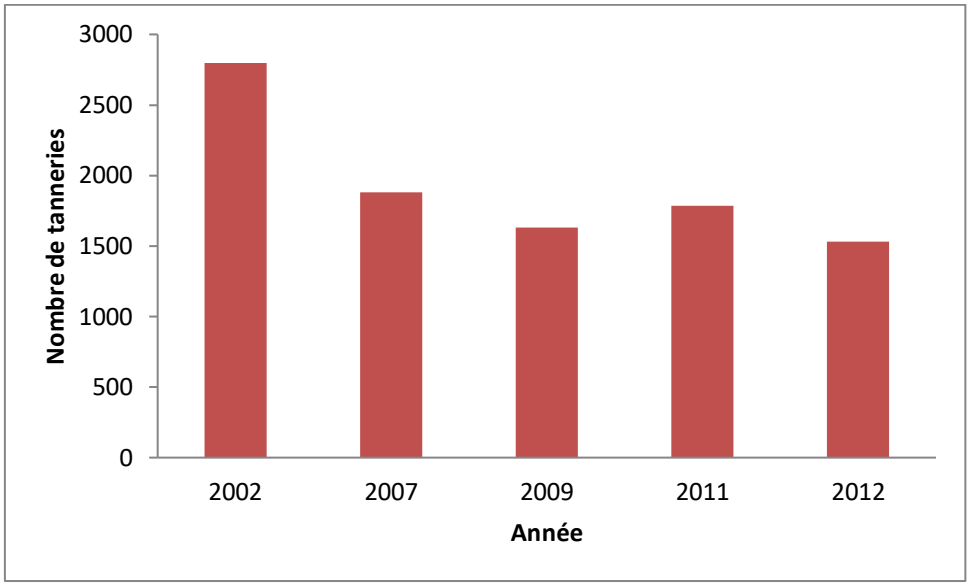


Figure 5 : Nombre de tanneries à l'Union Européenne entre les années 2002 et 2012

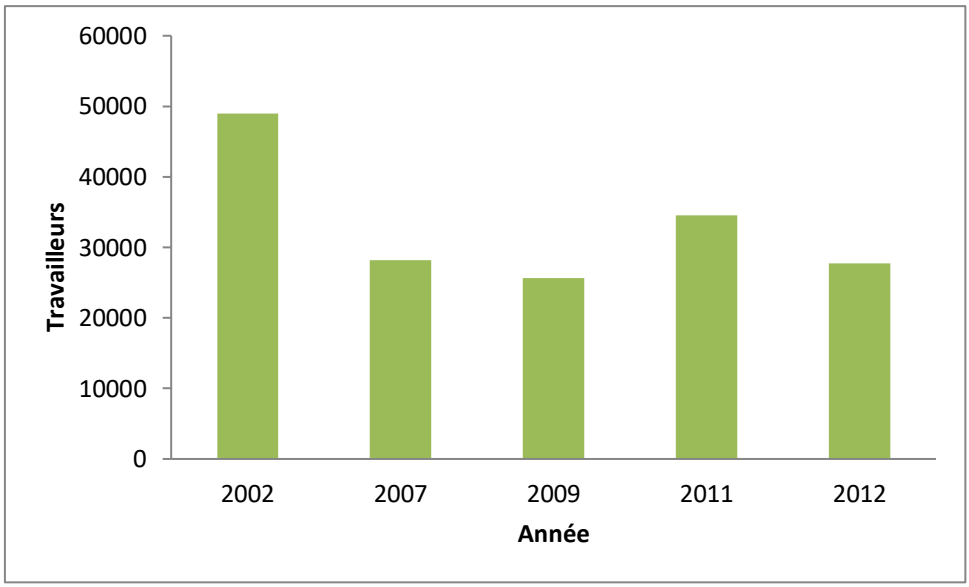


Figure 6 : Effectif des travailleurs dans les tanneries à l'Union Européen entre les années 2002 et 2012

Malgré l'élargissement progressif de l'UE, le nombre total des tanneries continue à diminuer. Alors qu'en 2002, il y avait presque 2800 tanneries à l'UE (figure 5) et environ 49000 travailleurs, le nombre des tanneries a été réduit à moins de 1600 entreprises et à moins de 30000 employés, y compris les nouveaux États membres (figures 5 et 6). La plus grande partie de la perte de capacité industrielle s'est produite dans les pays d'Europe du Nord, l'Allemagne et le Royaume-Uni. Cette baisse est due principalement à l'impact des eaux usées issues de certaines étapes de transformation de la peau en cuir sur le plan environnemental et la santé, telles que celles d'épilage-pelanage et de tannage, et sont transférées dans d'autres

pays, en particulier vers les pays en cours de développement d'une part. Et d'autre part, les produits chimiques utilisés au cours de la transformation des peaux (Sulfure de Sodium et sulfate de chrome) sont interdits dans quelques pays de l'Union.

II.2. Echelles nationale et régionale

Au Maroc, l'industrie de tannage a connu un développement important depuis le début des années 80 (CCI 2015). Elle joue un rôle non négligeable dans l'économie nationale et internationale. Selon les statistiques du ministère de l'Industrie (MICNT 2013; FEDIC 2015), le secteur de tannage se compose de 59 unités industrielles avec 1720 employés, représentant environ 70% des tanneries pour le traitement des peaux des ovins et des caprins et 30% pour le traitement de la peau des bovins. Cependant, le secteur informel est important et ne figure pas dans les statistiques officielles. C'est pourquoi ces chiffres peuvent varier. Selon la même source, le tannage représente 36,6% de la production et 34,8% des exportations du secteur. Cependant, il ne contribue que 12,5% pour l'emploi et 12,3% pour l'investissement. Bien que présentes sur l'ensemble du territoire marocain, 63% des entreprises du secteur de tannage se situent au niveau de la ville de Fès et 22% à Casablanca en deuxième position (figure 7)

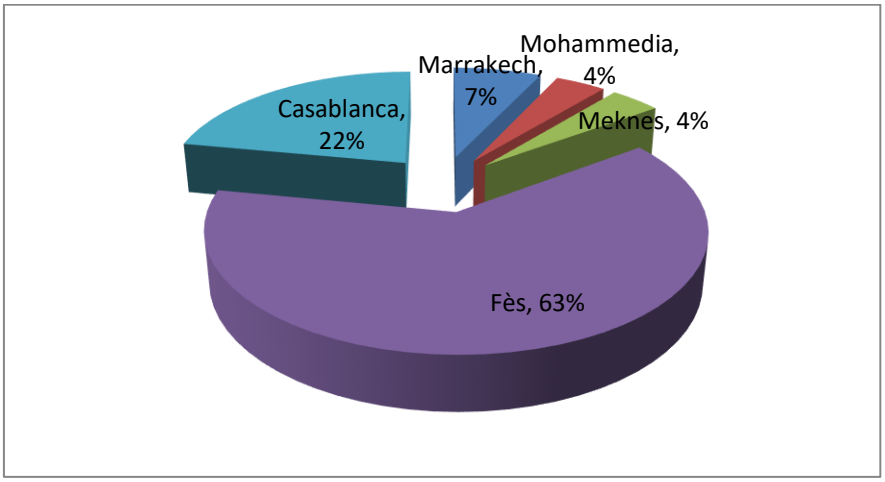


Figure 7 : Répartition des tanneries au Maroc

(FEDIC 2015). Ainsi, l'évolution de la production du cuir au cours de ces dernières années augmente, elle atteint presque 2,5 mille tonnes en 2011 (figure 8). Ce qui signifie que la transformation de la peau en cuir dans les tanneries marocaines est toujours en évolution positive du point de vue économique, mais cette évolution a un impact sur l'environnement et la santé des travailleurs à cause de grandes quantités de produits chimiques utilisés et d'eaux usées rejetées dans le milieu récepteur sans aucun traitement. Malgré cette évolution, le

Maroc se classe en dernier rang par rapport à la production mondiale du cuir mais avec presque le même ordre d'évolution, environ 50%, au cours de la dernière décennie.

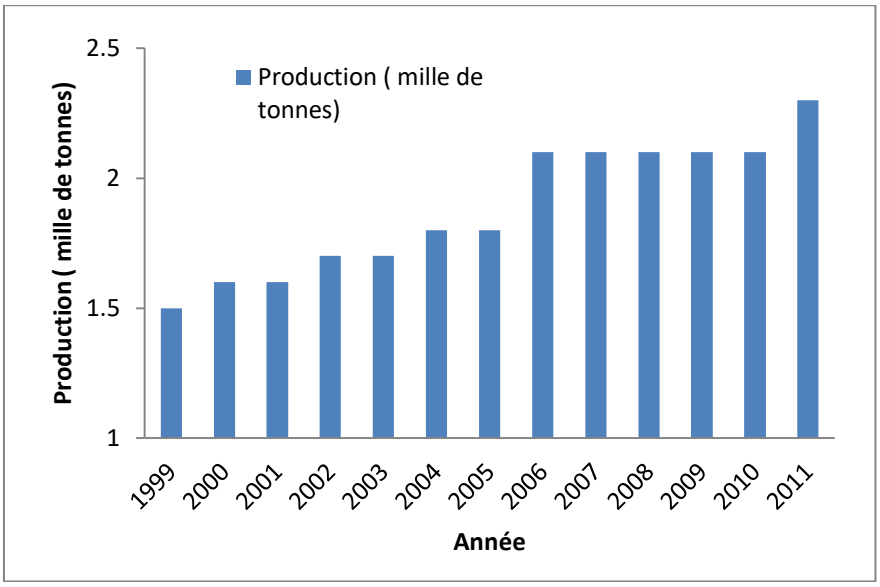


Figure 8 : Production de cuir tanné au Maroc

III. Procédés de transformation de la peau en cuir

Le tannage est un procédé chimique et mécanique qui permet de transformer les peaux brutes, matières extrêmement putrescibles, en des matières stables selon une suite d'opérations qui consomment une quantité élevée d'eau, estimée de 34 à 56 m^3 par tonne de peau selon son type et sa qualité. Ces opérations commencent par le travail de rivière, ensuite le traitement des peaux par tannage végétal ou minéral et enfin le retannage et le finissage.

Quant au tannage au chrome, il est plus rapide que le tannage végétal. Il est très utilisé quand on veut avoir des cuirs plus souples et plus extensibles. Ce procédé se sert du chrome sous forme de sulfate de chrome basique et utilise au moins 500 Kg de produits chimiques par tonne de cuir brut traité. Seuls 15 % sont incorporés dans le produit fini et les rejets sont donc considérables.

- **Le travail de rivière** est un ensemble d'opérations chimiques et mécaniques qui permettent de transformer la peau brute en peau en tripe. Il permet d'éliminer les parties de la peau non utiles (épiderme et poils, tissu sous-cutané) en trois sous étapes qui sont le reverdissage, l'épilage-pelanage et l'écharnage.

- **Le reverdissage** a pour but de rendre à la peau brute l`eau qu`elle a perdu au cours de sa conservation, de nettoyer la peau des souillures qu'elle contient et d'éliminer les sels et les protéines solubles.
- **L'épilage- pelanage a pour but** l'élimination du poil ou de la laine, l'épiderme, le relâchement de la texture fibreuse collagénique et la saponification partielle des graisses naturelles. Les produits utilisés pendant cette étape sont la chaux et le sulfure de sodium.
- **L'écharnage a pour objectif** d'éliminer le tissu sous-cutané de la peau, les déchets de viandes et de graisses restant.

➢ Le tannage est l'opération qui consiste à traiter chimiquement la peau par des produits tannants qui se fixent sur ses fibres et la transformant ainsi en matiere imputrescible appelée cuir.

Les produits de tannage sont nombreux et de nature diverse, que l'on peut classer en trois groupes : Tanins végétaux, tanins minéraux et produits organiques. Au cours de l'étape de tannage, la peau subit une succession d'opérations : déchaulage, confitage dégraissage, picklage, tannage au chrome ou tannage végétal.

- **Le déchaulage** consiste à supprimer le gonflement et éviter le dégagement de H_2S. Le produit employé pendant cette étape est le Sulfate d'ammonium.
- **Le confitage** consiste à décrasser la peau pour rendre la fleur lisse et propre, dégrader les fibres élastiques qui donnent une certaine rigidité à la peau et d'attaquer légèrement les fibres de collagène afin d'augmenter la souplesse du cuir. Le produit employé pendant cette étape est le métabisulfite de sodium.
- **Le dégraissage c**onsiste à éliminer la matière grasse naturelle qui gène la pénétration des produits de tannage et crée des difficultés au moment de la teinture et nourriture. Selon la quantité de matière grasse contenue dans la peau, le dégraissage peut être réalisé avec un mouillant ou par un solvant (peaux très grasses).
- **Le picklage** est un traitement de la peau en tripe dans une solution fortement acide et en présence du sel pour éviter le gonflement acide. Il peut être pratiqué soit pour préparer la peau au tannage au chrome ou pour la conserver en tripe. Les produits employés pendant cette étape sont l'acide formique, l'acide sulfurique et le savon.
- **Le tannage au chrome** est le plus utilisé actuellement car il est plus rapide (Commission 2003; IPPC 2013) ; c'est en fait une réaction des fibres de collagène dans la peau avec des tanins, du sulfure et du chrome.
- **Le tannage végétal** consiste à mettre les peaux dans des fosses (Kssaris) contenant de l'eau et du tanin végétal (mimosa, takaout, chêne liège) pour transformer la peau en

tripe en cuir. Les tanins végétaux sont des composés phénoliques, qui précipitent les protéines de leur solution, en particulier la gélatine. On les trouve dans certains organes du végétal: des écorces (chêne, sapin, mimosa...), des bois (le châtaignier, le quebracho...), des feuilles (le sumac), des fruits (les vallonnées), des galles et des racines, etc**.**

- **La phase de retannage et finissage** au cours de laquelle le cuir est transformé en produit fini. Elle permet au cuir d'avoir des caractéristiques de résistance, de douceur, et de couleur, qui sont nécessaires à sa production industrielle.

IV. Pollution générée par les tanneries

Les opérations de transformation des peaux en cuir génèrent trois types de déchets : solides, gaz et liquides ; plus particulièrement du travail de la rivière et de tannage.
De nos jours, le tannage au chrome est la méthode prédominante dans la fabrication du cuir, mais entraîne une grande quantité de déchets solides. Une tannerie typique génère environ 56 à 60 % de déchets solides à l'étape d'épilage-pelanage et 35 à 40 % à l'étape de tannage (Louarrat et al. 2018; Saxena et al. 2018).

IV.1. Déchets solides

La quantité de déchets solides générés, de par le monde entier, par l'industrie du cuir s'élève à 600 000 tonnes par an (Jemec et Zupanc 2010; Cecilia 2015). Les solides proviennent de toutes les étapes de la fabrication du cuir. Néanmoins, seulement 255 kg de cuir fini sont obtenus pour chaque 1000 kg de peaux traitées ; ce qui signifie qu'environ 75 % de la matière première est transformée en déchets (Aquim et al. 2010). Ces derniers sont principalement constitués de la laine, des poils, de la coupe de cuirs et des peaux bruts.

IV.2. Déchets gazeux

L'activité de tannage émet des odeurs désagréables qui peuvent provenir de la pourriture des matières biologiques issues des peau mal stockées et salées, des processus de travail de rivière et de certaines substances toxiques comme les solvants organiques, l'hydrogène sulfuré, l'ammoniac et les poussières (Famielec et Wieczorek-ciurowa 2011; Sci et al. 2014; Hashem et al. 2014). En effet, les solvants organiques émettent des composés organiques volatils issus des phases de dégraissage des peaux et de corroyage. Cette phase est aussi la source d'émission de dioxyde de soufre. Pour les emissions de sulfure, ells proviennent de l'épilage

et du traitement des déchets. Alors que celles de l'ammoniac, elles resultent des liquides d'ébourrage et de déchaulage ainsi que des processus de décomposition. Quant aux poussières et les autres particules, ells sont issues des opérations mécaniques telles que le drayage à sec, le feutrage au foulon, le lustrage et le chamoisage et lors de la manutention des produits chimiques en poudre. D'autres sources d'émission de gaz peuvent avoir lieu des chaudières et générateurs d'énergie, impliquant des contaminants atmosphériques tells que l'oxyde de carbone (CO), le gaz carbonique (CO_2), les NO_x et les SO_x.

Les substances gazeuses qui peuvent être émises au cours de tout le processus de tannage des peaux sont considérées potentiellement toxiques et peuvent affecter les travailleurs exposés.

IV.3. Déchets liquides

Le procédé de tannage génère 85% de l'eau consommée sous forme d'eaux usées caractérisées par une pollution complexe ; constituée d'un mélange de substances organiques et inorganiques qui sont difficiles à traiter (Gomes et al. 2016). Le rejet des eaux usées des tanneries mondiales est d'environ 600 millions de m^3 par an (Rajamani 2015; Rajamani 2016). En moyenne, 45 à 50 m^3 d'eaux usées par tonne de peau sont rejetées dans le milieu récepteur (Louarrat et al. 2018; Saxena et al. 2018). Ceci a un impact irréversible sur l'environnement. Chaque étape du processus de tannage, exceptées les opérations de finition, produit des eaux usées. Ces dernières proviennent essentiellement du travail de rivière, du processus de tannage, et des opérations de retannage. Elles varient considérablement de volume et de concentration en raison d'un fonctionnement en continu. Les eaux usées sont constituées d'une forte concentration de sels, de sulfure de sodium, de graisses, de protéines, de chrome, d'ammoniac, de colorants et de solvants chimiques (Aboulhassan et al. 2015). En addition, on a montré que l'étape de travail de rivière contribue seule à la production de 80 à 90% de la charge totale de la pollution à cause d'épilage des peaux par le sulfure de sodium (Na_2S), dont 30 à 40% ne sont pas fiés sur les peaux, et qui est déversée dans les cours d'eaux sans traitement au préalable (IPPC 2013; Cecilia 2015; Fang et al. 2017). Hormis de l'eau totale consommée, 85% sont déversées comme eaux usées.

V. Impact de la pollution générée par les tanneries sur la santé

La production de cuir comprend de nombreuses opérations avec des expositions différentes, qui peuvent être nocives pour la santé des travailleurs. Ces expositions peuvent affecter les milieux environnementaux voisins des tanneries et, indirectement, le grand public. Certains composants dans le processus de tannage sont considérés comme étant probablement

cancérogènes pour les humains (Muhammad 2012). Les effluents des tanneries sont classés parmi les polluants les plus nocifs pour la santé humaine (Ali et al. 2015). Ceci pourrait donner lieu à deux types de risque liés aux produits chimiques exploités. Ce sont, d'une part, ceux utilisés dans les deux procédés de tannage, et d'autre part, les substances chimiques produites sous forme de sous-produits par des réactions chimiques ayant lieu au cours du processus de tannage (Belay 2010; Tijjani 2014).

V.1. Impact des produits chimiques sur la santé

Dans le procédé de tannage, les sels de Cr (III) sont les produits chimiques les plus utilisés dans plus de 90% des tanneries dans le monde. Seule une fraction de ces sels réagit avec les peaux, le reste est rejeté avec le flux des eaux usées (Aboulhassan et al. 2015; Şaşmaz et al. 2019).

Le chrome existe dans deux états d'oxydation stables, le chrome trivalent Cr (III) et le chrome hexavalent Cr (VI). Le chrome dans sa forme Cr (III) n'est pas considéré comme un élément toxique mais un nutriment nutritionnel requis avec des doses quotidiennes allant de 0,5 à 2 mg par jour (Greene et al. 2010; Vincent et al. 2018). Par contre le Cr (VI) est un agent oxydant fort qui induit une dermatite et présente des effets toxiques chroniques, y compris des propriétés cancérogènes (Gavrilescu & Hlihor 2009; Junaid et al. 2016).

Le chrome peut pénétrer dans le corps par inhalation, ingestion et par contact cutané direct. L'exposition professionnelle au chrome III (Cr (III)) et au sulfure d'hydrogène (H_2S) augmentent le risque de dermatite, des ulcères, de la perforation de la cloison nasale, des troubles ORL et dermatologiques ainsi que l'augmentation des cancers du poumon et du nez (Muhammad 2012; Afify et al. 2013).

Le H_2S est un gaz incolore, son odeur ressemble à celle d'œufs pourris, de densité légèrement supérieure à celle de l'air (1,17). Il est moyennement soluble dans l'eau ; 2,5g/L (Leroy et Steven 2015; van der Merwe 2018). La concentration maximale admissible dans l'air est de 10 ppm ou 15 mg/m^3, et la concentration maximale admissible dans l'eau est comprise entre 0,1 et 10 mg/L (Leroy et Steven 2015; Crook et al. 2017). Des études statistiques sur l'effet de H_2S dans l'air ont été effectuées sur un échantillon de population, le tableau 1 récapitule les effets de l'hydrogène sulfuré sur l'homme.

Le H_2S se dissout dans le sang et se répand dans tout le corps à cause de sa pénétration par les poumons. Les symptômes varient en fonction de la concentration et de la durée d'exposition. À des concentrations plus élevées, il paralyse le sens olfactif et affecte la respiration en paralysant le centre respiratoire du cerveau. Lorsque l'oxygène dans le sang finit par s'épuiser, le cœur s'arrête et la mort survient soudainement (tableau 1).

Tableau 1 : Relation entre le taux de sulfure d'hydrogène (H_2S) et les manifestations cliniques (Crook et al. 2017)

Taux (ppm)	Symptômes
0,02 – 0,13	Seuil de perception olfactive (odeur d'œuf pourri)
> 50	Irritation des muqueuses (oculaires et respiratoires)
> 100	Irritation pharyngée
≥ 150	Extinction olfactive
250 - 500	Agitation, céphalées, cyanose, œdème pulmonaire
500 – 1000	Ataxie, nausées, conscience altérée, vertiges
> 1000	Apnée brutale, paralysie du système nerveux (décès en quelques minutes)
> 5000	Décès

Une exposition prolongée à des faibles concentrations de H_2S peut provoquer de la fatigue, des maux de tête, des vertiges et de l'irritabilité. Elle peut ainsi être la cause d'une irritation des yeux, du nez, de la bouche et de la gorge. Ces symptômes peuvent être accompagnés de dépression, perte d'appétit ou d'énergie, vertiges et nervosité (Elsey et Fowkes 2010; Li et al. 2011). Le tableau 2 résume la gravité des effets des produits chimiques sur la santé.

Tableau 2 : Produits utilisés lors du traitement du cuir et risques pour la santé (Khatoon 2012)

Phase	Produits chimiques	Impact sur la santé
Trempage	NaCl	Diarrhée, problèmes d'estomac
Epilage-pelanage	KOH, Na_2S	Troubles respiratoires, Bronchite maux de tête, cancers
Déchaulage-confitage	H_2SO_4, NaCl	Brûlure des yeux, du nez, de la gorge, bronchite
Tannage	Cr	Blessures menant au cancer

V.2. Données épidémiologiques sur l'impact des produits chimiques

Le rapport publié par la Société du Bangladesh pour l'environnement et le développement humain, indique que 8 000 à 12 000 travailleurs des tanneries souffrent de maladies gastro-intestinales, dermatologiques et autres qui pourraient être liées à la pollution (ILO 2012). De

même pour les travailleurs, d'autres pays, dans les tanneries, ils réclament des allergies et des douleurs thoraciques (Rahman 2013; Biswas & Rahman 2013). En effet, la plupart des travailleurs de ces tanneries travaillent dans des conditions primitives et dans des tanneries mal ventilées où la seule lumière qui pénètre à travers les fissures et les ouvertures dans les murs (Rahman 2013). Ils ne portent pas de vêtements de protection lorsqu'ils manipulent avec des produits chimiques corrosifs. La majorité d'entre eux ne portent pas de bottes, de gants ou de masques, et mangent à côté des machines à mains nues. De plus, il n'y a pas de fontaines de sécurité pour le lavage des yeux.

Selon l'OMS (Organisation mondiale de la Santé) (OMS 2015), plus de 8 000 travailleurs dans les tanneries de Hazaribag souffrent de maladies gastro-intestinales, dermatologiques et autres, et 90% de cette population meurent avant l'âge de 50 ans (Rahman 2013; Islam 2016).

Une étude sur les problèmes de santé des travailleurs des industries de la tannerie a révélé que la manipulation continue des produits chimiques entraîne des effets cumulatifs dans le corps humain (Obaidullah et Mahmood 2008; Junaid et al. 2017). Une autre étude (Hasan et al. 2016) a montré des manifestations cliniques dues à la toxicité du chrome, telles que la dermatite, la nausée, la perte d'odeur, l'érosion, la décoloration des dents et l'asthme détectés chez les personnes travaillant dans la tannerie, ainsi que ceux vivant pendant plus de 10 ans dans les alentours de la même zone industrielle. Une étude similaire en Inde a enregistré que, la prévalence globale de la morbidité est significativement plus élevée chez les tanneurs que dans les témoins (40,1% contre 19,6%) ($P < 0,01$). Dans le cas du groupe exposé, ce sont les voies respiratoires (16,7%), suivies des maladies oculaires (14,7%) qui ont affecté les tanneurs (Kumar et al. 2008). En outre, une étude réalisée en Corée sur les maladies cutanées d'origine professionnelle a révélé que la dermite de contacts allergiques ou irritants est la plus courante parmi les maladies professionnelles de la peau avec 74,1%, suivie par les troubles de l'ongle (6,7%) et les brûlures (4,3%) (Ahn et Kim 2010).

De plus, une étude sur les problèmes respiratoires de 730 travailleurs de 23 tanneries à Istambul a montré que les problèmes de santé observés sont les troubles gastro-intestinaux (7,30 %), la bronchite (3,11 %) et l'asthme (3,0 %) (Halim et al. 2007).

Quant au Maroc, une enquête épidémiologique descriptive de type transversal a été réalisée chez 30 sujets travaillant dans la tannerie de Rabat (LARAQUI et al. 1996). Cette étude a révélé que les affections fréquemment rencontrées sont celles liées aux dermes : mycoses 70 %, pigeonneaux 33 %, hyperkératoses palmo-plantaires 36,7 %, dermites allergiques et irritatives 8,4 %. Les résultats de cette même étude montrent que les pathologies digestives (douleur abdominale, trouble du transit) sont retrouvées chez 63,3 % des tanneurs (Laraqui et al. 1999). Le même auteur a signalé que souvent, un même artisan présente simultanément

plusieurs affections liées au travail (Laraqui et al. 1999). D'autres enquêtes épidémiologiques descriptives de type transversal ont été menées, durant l'année 1996 au Maroc, dans différentes activités artisanales. L'étude a intéressé 449 artisans et a consisté en une analyse des conditions de travail par le biais d'un questionnaire d'ordre médico-social, un examen clinique, et chez certains artisans un bilan biologique, respiratoire et toxicologique. Les résultats de ces enquêtes ont montré que les risques sont multiples et les pathologies observées sont diverses et fréquentes dans toutes les activités artisanales. Les affections les plus rencontrées sont celles liées aux postures et à l'hypersollicitation musculo-squelettique (67,6 %), bucco-dentaires (58,2 %), oculaires (46,9 %), dermatologiques (35,7 %), ORL (35,3%), respiratoires (31,1 %), digestives (21,1 %) et neurologiques (20,7 %).

Récemment, le rapport SEHD (Société pour l'environnement et le développement humain) a indiqué que 58% des travailleurs de la tannerie souffrent des maladies gastro-intestinales contre 24% pour l'ensemble du pays, 31% des maladies dermatologiques, 12% de l'hypertension et 19% de jaunisse (Biswas & Rahman 2013).

Des études sur l'effet de la pollution de la tannerie sur la santé physique des travailleurs et des habitants ont indiqué un impact négatif et ont postulé que les usines exposent une énorme quantité de substances toxiques et de métaux lourds entraînant de nombreux problèmes de santé, y compris le cancer, les allergies, les asthmes, etc. (ONUDI 2009; Muhammad 2012; Halder & Islam 2015).

Pour notre cas, nous avons choisi les symptômes dermiques notamment l'eczéma et les troubles Oto-Ryno- Larygologiques (ORL) qui sont des maladies qui touchent les oreilles, les voies aériennes supérieures (le nez et la gorge) et la région de la tète et du cou. L'origine des affections ORL peut être virale, bactérienne ou allergique.

Quant à l'eczéma, elle se caractérise par une inflammation, une démangeaison ou une rougeur à la surface de la peau due à la pénétration de virus, de bactérie ou de polluant sous la peau.

VI. Impact de la pollution générée par les tanneries sur l'environnement

L'Organisation des Nations Unies pour le développement industriel a déclaré que, la pollution industrielle de la tannerie représente une grave menace pour l'environnement (ONUDI 2009; Essahale et al. 2010). En 2011, Zeleke a montré que les déchets des tanneries peuvent causer des dommages non seulement aux êtres humains, mais aussi à l'environnement, s'ils sont rejetés sans aucun traitement à cause de leur charge polluante difficile à traiter (Zeleke 2011) et pourraient être responsables de la pollution des ressources en eau. En outre, les quantités et les qualités des émissions et des déchets produits par les tanneries dépendent du type de cuir traité, la source des peaux et de la technique appliquée (IFC 2007; Khatoon 2012). Ceci est dû

principalement aux produits chimiques particuliers utilisés dans les différentes étapes de tannage et les substances chimiques produites par les réactions chimiques ayant lieu (Obaidullah et Mahmood 2008; Khatoon 2012).

Depuis l'année 2006, Nizar et autres chercheurs ont montré que la composition de l'effluent de la tannerie est très complexe. Le sulfure de sodium, utilisé dans le processus d'épilage-pelanage, est l'un des produits les plus toxiques utilisés dans le processus de tannage. Après acidification, les solutions contenant les ions sulfure libèrent de l'hydrogène sulfuré gazeux dans l'atmosphère. Ce dernier ait la forme réduit de soufre qui est formée à partir de la réduction des ions sulfate (SO_4^{2-}) dans des conditions anoxiques selon les équations suivantes :

$$SO_4^{2-} + Matière\ organique \rightarrow S^{2-} + H_2O + CO_2$$
$$S^{2-} + H^+ \rightarrow HS^-$$
$$HS^- + H^+ \rightarrow H_2S$$

Par ailleurs, on a enregistré de nombreux autres problèmes liés à l'émission de ce gaz et à la décomposition des matières organiques, tels que la corrosion des canalisations d'égouts, l'odeur nauséabonde des eaux et le mauvais fonctionnement des processus biologiques des usines de traitement des eaux usées.

Le tableau 3 présente des polluants qui causent des impacts négatifs sur l'air, l'eau et le sol(Mwinyikione 2010; Tijjani 2014; ETRC 2016). Ces polluants sont responsables à la détérioration des propriétés physiques, chimiques et biologiques des cours d'eau récepteurs.

Tableau 3 : Impacts des produits chimiques utilisés dans les tanneries sur l'environnement (REMA 2012)

Produits chimiques	Principaux effets négatifs	Milieu d'impact
Ammoniac NH_3	Odeur piquante et effets indésirables sur la vie aquatique comme les poissons	Eau et air
Azote NTK	provoque une croissance excessive des plantes et une formulation d'algues provoquant une eutrophisation et une réduction de l'oxygène	Eau
Chrome trivalent Cr III	Toxique pour les humains, la vie aquatique et les cultures à haute température, s'oxyde au chrome VI, qui est très toxique	Eau et terre
Chlorures Cl^-	Nocif pour les plantes et les structures civiles et affecte la structure et les propriétés du sol en provoquant la dispersion de l'argile	Eau et terre
Sulfure S^{2-}	Odeur à des niveaux bas et fatale à de fortes concentrations toxiques pour la vie aquatique, et épuise les systèmes d'assainissement.	Eau et air
Sulfate SO_4^{2-}	Peut causer la corrosion du béton et de la tuyauterie et limite l'utilisation des masses d'eau à la fois pour l'homme et l'agriculture. Dans des conditions anaérobies, il pourra être converti en sulfure	Eau et terre

En outre, les quantités des sels de chaux entrainent la turbidité des eaux et détruisent les habitas, les micro-organismes et les autres éléments vivants ; ce qui rend dangereuse l'utilisation de l'eau pour les différentes activités (Paul 2011; Mwinyihija et Quiesenberry 2013; ETRC 2016).

VII. Conclusion

De cette revue bibliographique, nous pouvons déduire que la situation du secteur de cuir à l'échelle internationale, nationale et régionale joue un rôle très important dans l'économie de plusieurs pays notamment le Maroc. Les tanneries artisanales se servent des produits naturels pour toutes les étapes de transformation de la peau en cuir exceptée celle d'épilage-pelanage. Tandis que les tanneries modernes exploitent des produits chimiques au cours de tout le processus. En effet, quelque soit le procédé de tannage des peaux, cette activité consomme beaucoup d'eau et génère des pollutions diverses de presque toutes les unités opératoires notamment celles d'épilage-pelanage qui utilisent le sulfure de sodium. Ce dernier se transforme, dans les rejets, en acide sulfhydrique ou en oxydes de soufre (SO_2, SO_3, SO_x). Ce qui nécessite un traitement et / ou une valorisation.

Chapitre II : Méthodes de traitement des effluents des tanneries

I. Introduction

Le traitement des eaux usées des tanneries constitue un moyen écologique à la protection de l'environnement dans les pays industrialisés et une source d'un élément vital dans les pays ne disposant pas de ressources suffisantes en eau. A cet effet, les tanneurs doivent effectuer un prétraitement des sulfure et du chrome présents dans les eaux usées. Des limites de déversement strictes doivent être respectées avant que les effluents ne soient rejetés dans l'environnement.

Ce chapitre contient un examen bref et sélectif de la littérature pertinente sur les techniques de traitement des eaux usées des tanneries par des procédés mécaniques, physico-chimiques ou biologiques. Le choix d'une technique repose sur plusieurs facteurs tels que l'efficacité, le coût, la capacité environnementale et les caractéristiques des eaux usées (Costa et Olivi 2009).

II. Techniques de traitement des rejets de tannerie

De nombreux procédés ont été étudiés pour le traitement des eaux usées de tannerie, allant des méthodes considérées simples à avancées. Ces méthodes comprennent les traitements physicochimiques tels que les méthodes électro-chimiques (Ghasem et al. 2017; Sharma & Simsek 2019), la filtration (Manjushree et al. 2013; Abdel-Shafy et al. 2016), l'échange d'ions (Korak et al. 2018), la filtration membranaire (Mouiya et al. 2018; Zouboulis et al. 2019), la précipitation (Ramírez-Estrada et al. 2018; Wang et al. 2018), la coagulation (Aboulhassan et al. 2018; Mella et al. 2018), l'extraction par solvant (Bharagava et al. 2018; Karmakar et al. 2019), l'osmose inverse (Gupta & Gupta 2019; Roopa et al. 2019), l'adsorption (Puchana-Rosero et al. 2018; Mella et al. 2018), etc. et les méthodes biologiques en aérobie ou anaérobie (Munz et al. 2008; Jemec & Zupanc 2010; Yusif et al. 2016).

Cependant, les coûts d'exploitation élevés, nécessitent une grande quantité de produits chimiques et la production d'une boue volumineuse, qui doivent être éliminés, sont les inconvénients du traitement chimique traditionnel (Abdulla et al. 2010; Cecilia 2015). D'autre part, les techniques de traitement avancées, telles que l'osmose inverse, l'échange d'ions et la filtration sur membrane qui sont efficaces, mais coûtent cher et génèrent des déchets concentrés (Nabila 2009; Abdulla et al. 2010; Abdillahi 2016).

A la ville de Fès, les eaux usées issus de l'unité de tannage des peaux sont acheminées vers une station de déchromatation sise au quartier Dokkarat et de capacité de traitement de

50 m^3/j. Tandis que les eaux du rejet final et des autres unités ne sont pas traitées. Des études antécédentes ont montré que ces dernières sont légèrement diluées et portent une charge importante en ions sulfure issus des unités d'épilage-pelanage (Abdel-Shafy et al. 2016; Vidal et al. 2004). Ces derniers pourraient être traités par plusieurs méthodes physicochimiques ou biologiques.

Dans notre travail, nous nous intéressons au traitement des ions sulfure des eaux usées des unités d'épilage-pelanage dont leur charge en ces ions est très élevée, leur débit et leur composition aux autres éléments chimiques sont contrôlés.

III. Techniques de traitement des eaux usées chargées en sulfure

III.1. Méthodes physico-chimiques

III.1.1. Oxydation

Les oxydants chimiques sont les plus souvent utilisés dans les stations de traitement des eaux usées pour contrôler à la fois l'odeur et le potentiel toxique du sulfure d'hydrogène. Ces systèmes sont également conçus pour éliminer d'autres composés causant les odeurs produites lors du processus anaérobique.

L'oxydation des sulfures peut être réalisée avec de l'oxygène, du chlore, du peroxyde d'hydrogène, de l'ozone, du permanganate de potassium et du ferrate de potassium. L'utilisation de l'un de ces oxydants dépend des conditions environnementales, économiques et opérationnelles même si ces produits peuvent oxyder le sulfure d'hydrogène (H_2S). Historiquement, le chlore a été utilisé pour éliminer les sulfures résiduels après l'aération, mais l'oxydation du chlore entraîne la formation de turbidité des sulfures colloïdaux (Lyn et al. 2016). Stoechiométriquement, 8,34 mg/L de chlore sont nécessaires pour oxyder 1 mg/L de sulfure d'hydrogène en sulfate, mais une oxydation incomplète se produit généralement dans des conditions de fonctionnement réelles (Duranceau et al. 2010). Cependant, l'oxydation par l'ozone est un processus bénéfique qui s'est révélé être une méthode efficace et pratique pour le traitement des sulfures d'eaux souterraines ayant une teneur minimale en sulfure (tableau 4) (Duranceau et al. 2010). Un rapport pondéral de sulfure d'ozone-hydrogène de 5,65 mg/L à 1 mg/L est requis pour la conversion du sulfure d'hydrogène en sulfate. De plus, l'oxydation de l'ozone pour le sulfure d'hydrogène n'est pas rentable pour les eaux souterraines ayant des concentrations totales en sulfure de 2,0 mg/L ou plus (Duranceau et al. 2010).

Tableau 4 : Avantages et inconvénients des oxydants d'ions sulfure dans l'eau (Duranceau et al. 2010)

Oxydant	Avantages	Inconvénients
Oxygène O_2	Coûts d'investissement minimaux; processus simple	Une oxydation incomplète peut créer du soufre colloïdal et des polysulfures; conception et contrôle difficiles. Le milieu devient turbide
Chlore Cl_2	Coûts d'investissement minimaux; Processus contrôlable	Oxydation incomplète; doses élevées requises, problèmes de sécurité. Le milieu devient turbide
Ozone O_3	Processus contrôlable; Produit de l'eau de haute qualité	les coûts d'exploitation et d'investissement élevés; peut ne pas être rentable pour les petites charges ayant plus de 2 mg/L de sulfure total dans l'eau brute. Le milieu devient turbide
Permanganate de potassium $KMnO_4$	Processus contrôlable; Capitale économique	Nécessite des filtres pour le MnO_2 résiduel; une grande dose chimique; produit coûteux; augmente la turbidité
Peroxyde d'hydrogène H_2O_2	Processus contrôlable; Capitale économique	Nécessite un mélange optimal et de longs temps de contact; oxydation incomplète; grandes doses nécessaires; augmentation de la turbidité
Chlorure ferrique $FeCl_3$	Oxydant puissant; Capitale économique	Le processus n'a pas été démontré à grande échelle pour le traitement de l'eau potable

Le taux d'oxydation du sulfure avec le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) est relativement lent (Zhang et al. 2008) ; le temps de contact nécessaire est de 20 à 30 minutes pour une réaction complète. Le mécanisme d'oxydation du H_2S par le peroxyde d'hydrogène n'est pas bien compris, mais il est suggéré que l'oxydation directe du sulfure par le peroxyde d'hydrogène dépend de la réaction avec l'oxygène libéré lors de la décomposition progressive du peroxyde d'hydrogène. En effet, lorsque le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) est ajouté aux eaux usées, il oxyde le sulfure dissous et se décompose en eau et en oxygène, ce qui permet de maintenir les conditions aérobies, et lors de l'utilisation conjointe avec le fer, une séparation plus efficace des solides à travers les clarificateurs primaires (Alvaro 2008). De plus, le rapport approprié de H_2O_2 conduisant à une l'élimination de sulfure de 85 à 100% est de 1.3 à 4.0 mg $H_2O_2.L^{-1}$ à 1 mg $S.L^{-1}$ (Mamamta et Tamama H.A. 1994; Krishnakumar et al. 2005; Jin et al. 2012; Snyder 2016). En revanche, l'inconvénient de cet oxydant est la courte durée de vie de H_2O_2

qui est moins de 90 min (Zhang et al. 2008). Par conséquent, il pourrait être nécessaire d'ajouter le H_2O_2 à plusieurs points le long des égouts (Rostami & Akradi 2010).

Le permanganate de potassium ($KMnO_4$) est un oxydant fort, qui convertit le sulfure en sulfate. Il est introduit sous forme d'une solution à 6% dans l'eau (Shaabani et al. 2007; Zhang et al. 2008). L'inconvénient de cet oxydant est son coût élevé (Pierre-François 2010; Gutierrez et al. 2010).

Par ailleurs, l'hypochlorite de sodium (NaOCl) est un oxydant qui oxyde aussi le sulfure en sulfate. Cependant, il n'agit pas sélectivement pour le sulfure; par conséquent, la dose réelle dépend d'autres produits chimiques ou matériaux présents dans les eaux usées à traiter (Witherspoon et al. 2004; Sun et al. 2015). Le chlore n'est pas régénéré dans le processus, ce qui peut entraîner un coût opérationnel élevé. En outre, en présence des composés organiques, l'oxydation au chlore n'est pas intéressante en raison de la formation de composés chlorés organiques indésirables (tableau 4). A cet effet, le système d'oxydation chimique le plus utilisé est une combinaison d'hydroxyde de sodium (NaOH) et d'hypochlorite de sodium (NaOCl), qui sont choisis pour leur faible coût, leur disponibilité et leur capacité d'oxydation. Cette dernière, se produit par les réactions suivantes (Jang et al. 2007; Zhang et al. 2008):

$$H_2S + 2NaOH \leftrightarrow Na_2S + 2H_2O$$
$$Na_2S + 4NaOCl \leftrightarrow Na_2SO_4 + 4NaCl$$

Les oxydants sont utilisés de façon continue dans le processus et par conséquent, ils fournissent un coût d'exploitation directement lié à la quantité de H_2S dans le flux. Ce procédé est économiquement faisable pour des courants de gaz avec des concentrations relativement faibles de H_2S. La phase gazeuse doit être convertie en phase liquide car les réactions se produisent dans la phase aqueuse de l'épurateur. Les colonnes à contre courant sont le type d'épurateur le plus courant, mais d'autres modèles tels que les chambres à pulvériser, les épurateurs de brouillard et les venturis sont parfois utilisés. Les produits des réactions ci-dessus restent dissous dans la solution d'épurateur. Lorsque la solution est saturée, des précipitations des sels auraient lieu. Pour les éviter, l'épurateur doit être alimenté en continu par la solution ou celle-ci doit être enlevée périodiquement et reconstituée (Siefers 2010).

III.1.2. Précipitation

Le chlorure ferrique ($FeCl_3$) peut oxyder le sulfure d'hydrogène H_2S, les complexer en sulfures ferreux insolubles (FeS ou FeS_2), mais il devrait être tenté en raison du risque de toxicité pour la biomasse des algues dans le post-traitement biologique (Alvaro 2008; Aziza 2012).

Le chlorure ferreux ($FeCl_2$) est aussi un agent précipitant qui se combine avec des sulfures dissous et forme un complexe de sulfure de fer insoluble qui se précipite (Witherspoon et al. 2004). Les ions ferriques Fe^{2+} ne sont pas régénérés pendant le processus ; ce qui signifie une consommation considérable de réactifs. En effet, la précipitation des sulfures métalliques élimine le sulfure dissous dans les eaux usées, ce qui diminue la quantité de sulfure disponible pour le rejet dans l'atmosphère. D'autre part, les recherches menées par le conseil municipal de Brisbane en 1980 et d'autres chercheurs ont démontré l'importance des précipitations de sulfure de métal pour le cycle du soufre (Boshoff et al. 2004; Zhang & Yuan 2009). Par ailleurs, la formation du sulfure de fer constitue un processus important du cycle du soufre dans les eaux usées (Nielsen et al. 2005).

En raison de son efficacité dans le contrôle de la concentration en sulfure dissous, le fer a été largement utilisé pour contrôler l'accumulation de sulfure dans les réseaux d'égouts (Gutierrez et al. 2010; Jameel 2016). Les sels de chlorure de fer ont été ajoutés aux eaux usées, soit sous forme ferrique ou ferreux. Le fer ferreux Fe (II) peut éliminer le sulfure par précipitation sous forme de sulfure ferreux (FeS). Le fer ferrique Fe (III) peut éliminer le sulfure en l'oxydant chimiquement au soufre élémentaire tout en étant réduit en Fe (II), qui peut ensuite produire le FeS (Nielsen et al. 2005; Zhang & Yuan 2009).

$$Fe^{2+} + HS^- \rightarrow FeS + H^+$$

$$2Fe^{3+} + HS^- \rightarrow 2Fe^{2+} + S^0 + H^+$$

La précipitation de sulfure ferreux dans les eaux usées est considérée comme un processus rapide. Cependant, en 2005 Nielsen et al. ont constaté que cette réaction en anaérobie additionnée de chlorure ferrique pourrait prendre quelques heures. En 2016, Jameel a signalé que le chlorure ferreux est plus de deux fois plus efficace pour contrôler la concentration en sulfure dissous par rapport au chlorure ferrique (Jameel 2016). En revanche, autres auteurs Tomar et Abdullah, 1994 et Firer et al., 2007 ont signalé qu'une solution de sel ferrique est légèrement plus efficace qu'une solution de sel ferreux, c'est-à-dire que la dose de fer pour un contrôle complet du sulfure est inférieure de 20% pour la solution de sel ferrique que la solution de sel ferreux (Firer et al. 2007; Zhang et al. 2008; Abdelkrim 2016).

D'autres réactifs à base de métal peuvent également être utilisés. Les solutions de sulfate de magnésium et de cuivre ont été testées, mais en raison de la complexité, des coûts et de la sévérité des réactions, il est peu probable que ces réactifs puissent être utilisés pour l'élimination des sulfure d'hydrogène (Axelsson et al. 2012).

Le sulfate d'aluminium et le chlorure ferrique ont été utilisés comme coagulants dans le traitement des eaux de surface (Song & Williams 2004). L'influence des doses de pH et de

coagulant sur le processus de coagulation a été étudiée et les conditions ont été optimisées correspondant à la meilleure élimination des matières organiques, des solides en suspension et du chrome. La DCO et le chrome pourraient aussi être éliminés par la coagulation. Khatoon, en 2012, a pu éliminer 38 à 46 % des matières en suspension, 30 à 37 % de la DCO totale provenant des eaux usées de tannerie et 74 à 99 % du chrome à une concentration initiale de 12 mg/L en utilisant le dosage optimum de coagulant (800 mg/L) dans la plage de pH optimale (environ 7.5). Il a montré aussi que le chlorure ferrique a produit de meilleurs résultats que le sulfate d'aluminium.

III.1.3. Aération (O_2)

L'aération par l'oxygène peut être effectuée sous pression atmosphérique, en utilisant de l'oxygène de l'air, et conduit à la formation de sulfate. Néanmoins, l'oxydation chimique de H_2S a lieu à un taux très faible. Ce processus est principalement régi par des procédés microbiens aérobies existant dans les eaux usées (Edwards et al. 2011) qui améliore l'émission de H_2S dans l'atmosphère en raison de l'action turbulente de l'air (Syed et al. 2006; Alvaro 2008; Xiao et al. 2008). D'où l'inconvénient de ce procédé (tableau 5). Par ailleurs, on a montré que l'aération par l'oxygène pourrait oxyder le sulfure d'hydrogène en soufre élémentaire (Boivin 2010). Ce processus, appelé Claus, est généralement utilisé dans les installations de raffinage du pétrole et du gaz naturel dans des réacteurs selon les réactions suivantes :

$$H_2S + \frac{3}{2}O_2 \rightarrow SO_2 + H_2O$$

$$2H_2S + SO_2 \rightarrow 3S^0 + 2H_2O$$

$$H_2S + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow S^0 + H_2O$$

Ainsi l'efficacité de traitement dépend du nombre de réacteurs catalytiques utilisés. Elle est d'environ 95 % pour deux réacteurs et 98 % pour quatre réacteurs (Siefers 2010). Le rapport O_2-H_2S doit être strictement contrôlé pour éviter les émissions excédentaires de SO_2 ou une faible efficacité d'élimination des H_2S. Ce processus est le plus efficace pour les flux de gaz acides importants. Lorsqu'il est utilisé pour des courants de gaz appropriés, les réacteurs peuvent être très efficaces pour l'élimination de H_2S et également à la production de soufre de haute pureté (Boivin 2010; Siefers 2010).

Tableau 5 : Avantages et inconvénients des méthodes de traitement de H_2S par aération

Méthode de traitement	Avantages	Inconvénients
Cascade ou plateau	Peu coûteux	Inefficace; formation de turbidité
Volatilisation	Peu coûteux	Le contrôle est difficile. Inefficace; repousse des bactéries pourpre sulfureuse
Fines Bulles	Coûts modérés	Élimination insuffisante aux pH voisins de la neutralité; pas typique dans le traitement de l'eau potable

III.1.4. Filtration sur membranes

Les membranes ne sont pas utilisées pour l'élimination sélective de H_2S. Elles sont plutôt exploitées pour la purification du biogaz et l'amélioration de son niveau et de celui du gaz naturel. Les membranes organiques sont généralement les plus employées (Mattelet 2006; Siefers 2010).

Il existe deux types de systèmes à membrane: haute pression avec phase gazeuse des deux côtés de la membrane, et faible pression avec un adsorbant liquide d'un côté. Chaque méthode présente des avantages et des inconvénients (tableau 6).

Tableau 6 : Avantages et inconvénients des méthodes de traitement des eaux usées des tanneries par filtration

Méthode de traitement	Avantages	Inconvénients
Filtration par membrane	Processus contrôlable; efficace et contrôlé dans des conditions optimales	Coûteux; exige que la formation de soufre colloïdal soit complète avant l'étape de filtration; un encrassement irréversible des membranes peut se produire
Échange d'ions	Contrôlable; coût modéré par rapport aux autres	L'encrassement biologique peut souiller la résine; la régénération du sel

La majorité des techniques physicochimiques utilisées pour le traitement des eaux usées peuvent être appliquées aux eaux usées de la tannerie (à l'ensemble du processus ou à l'une des étapes individuelle du processus), mais ces processus sont coûteux et génèrent des déchets qui nécessitent à leur tour un traitement ou une valorisation. Le traitement biologique des eaux usées a montré son efficacité, dans plusieurs travaux de recherche, par rapport aux méthodes physicochimiques. Divers microorganismes sont capables de réduire considérablement le contenu des polluants en les utilisant comme sources d'énergie et de

nutriments en présence ou en absence d'oxygène (Midha & Dey 2008; Mannucci et al. 2010; Zeleke 2011).

III.2. Méthodes biologiques

Ces méthodes sont basées sur la capacité des microorganismes, y compris les bactéries, les levures et les champignons, pour transformer certains polluants organiques et inorganiques en composés ayant un impact faible sur la santé et l'environnement. Cette transformation s'effectue soit par un procédé aérobie ou anaérobie. Les procédés biologiques aérobiques pour le traitement des effluents de tannerie incluent les procédés de boues activées (ASP), le réacteur discontinu séquentiel (SBR), le réacteur à boues activées et le bioréacteur à membrane (Ahmed et Lan 2012; Yusif et al. 2016). Parmi les différents procédés anaérobies on trouve : le filtre anaérobie (AF), le digesteur anaérobie (AD) et la couverture de boues anaérobie ascendante (UASB) qui sont fréquents (Ahmed et Lan 2012; Yusif et al. 2016). Dans le processus aérobie, le taux de décomposition est plus rapide que le processus anaérobie (Dargo et Ayalew 2014). En outre, les microorganismes aérobies utilisent du carbone organique dans l'effluent et le transforment en biomasse et en dioxyde de carbone. Une grande quantité de boue est générée avec une forte consommation d'énergie du processus. Le traitement aérobie des eaux usées de tannerie pourrait réduire la demande chimique en oxygène (DCO) de 60 à 80% et la réduction de la demande biologique d'oxygène (DBO) d'environ 95% lorsqu'il est combiné à un prétraitement physico-chimique (Dargo et Ayalew 2014).

III.2.1. Traitement biologique aérobie

Lors de la biodégradation en aérobie, l'oxygène est nécessaire pour des microorganismes qui sont capables de dégrader les polluants. Ces derniers, nécessitent pour la dégradation des substances polluantes deux sites métaboliques notamment à l'attaque initiale du substrat et à la fin de la chaîne respiratoire (Zhang et al. 2008; Alvaro 2008).

Les Oxygenases et les peroxydases pourraient être produites par certaines bactéries et champignons qui pourraient aider à l'oxydation des polluants en obtenant de l'énergie, du carbone et des éléments nutritifs libérés au cours de ce processus. En général, un grand nombre de bactéries et de champignons possèdent la capacité de libérer de l'oxydase non spéciale et de dégrader les polluants organiques (Alvaro 2008). On distingue deux types de relations entre les microorganismes et les polluants organiques; c'est-à-dire que les microorganismes utilisent le polluant organique comme seule source de carbone et d'énergie. Tandis qu'un autre composé organique, dans le substrat organique qui ne peut pas fournir du carbone et des ressources énergétiques, pourrait être également dégradé (co- métabolisme).

Plusieurs microorganismes ont été étudiés pour leur utilisation dans les procédés biotechnologiques d'élimination des sulfures d'hydrogène. La réaction globale (biologique) suivante se produit dans un système d'élimination des sulfure aérobies (Midha & Dey 2008; Syed et al. 2006).

$$2HS^- + O_2 \rightarrow 2S^0 + 2OH^-$$

$$2S^0 + 3O_2 + 2OH^- \rightarrow 2SO_4^{2-} + 2H^+$$

Les microorganismes aérobiques ou les chimiotrophes déjà testés pour l'oxydation du sulfure d'hydrogène sont de genre de *Thiobacillus, Pseudomonas, Beggiatoa et Thiothrix*. Ces microorganismes utilisent le carbone inorganique comme source de carbone et d'énergie chimique à partir de l'oxydation de composés inorganiques réduits. Les exigences nutritionnelles sont plus simples et la tolérance aux sulfure est plus élevée par des microorganismes chimiotrophiques, qui favorisent leur application dans l'oxydation biologique des sulfure (Midha & Dey 2008).

Il serait utile de souligner que, les différentes espèces de *Thiobacillus* sont largement utilisées dans la conversion du sulfure d'hydrogène en soufre à l'échelle de laboratoire exemple *T. thiooxidans* et *T. ferroxidans* poussent à faible pH 1-6. Tandis que *T.denitrificans, T. thioparus* et *T. novellas* peuvent croître à pH 6-8. Des études utilisant des chimiotrophes pour l'élimination des sulfures sont résumées dans le tableau 7 (Krishnakumar et al. 2005; Sublette & Sylvester 1987). Ces derniers auteurs ont aussi travaillé sur l'utilisation de *Thiobacillus* denitrificans pour l'oxydation du sulfure en sulfate. Buisman et al., 1990, ont fait une culture mixte de *Thiobacillus* pour l'oxydation en aérobie du sulfure en soufre élémentaire. Oh et al., 1998, ont utilisé le bioréacteur en lit fluidisé triphasé avec *Thiobacillus sp. IW* immobilisé sur du charbon actif, qui a montré une efficacité d'élimination des sulfures d'hydrogène de 94% dans la plage de concentration de 100 à 200 ppm avec un débit de 1 à 2 L/m.

Tableau 7 : Elimination du sulfure d'hydrogène en utilisant la chimiotrophie

Référence	**Configuration**	**Efficacité d'élimination des sulfures (%)**
Sublette (1987)	Réacteur à cuve agitée continue	100
Buisman et al.(1990)	Film fixé, Réacteur à cuve agitée continue	60-100
Krishnakumar et al. (2005)	Réacteur à boucle fluidisé inversé	90-100

Le système de biofiltre (Abdehagh et al. 2011), immobilisé avec des espèces de Thiobacillus, a montré une efficacité d'élimination de l'hydrogène sulfuré de 95% à un débit de gaz jusqu'à 93 L/h avec une concentration d'entrée de 60 ppm, mais l'efficacité a été réduite à 78% pour un débit de 180 L/h. Krishnakumar et al., 2005, ont révélé une efficacité d'élimination de sulfate d'hydrogène presque de 100 % avec une vitesse de charge de sulfate allant jusqu'à 19 kg/m^3 dans un réacteur à boucle fluidisée inverse inoculé avec *T. denitrificans*. L'efficacité a diminué à 90 % avec une accumulation de 15 à 18 % de thiosulfate pour un taux de charge de sulfate de 30 kg/m^3.

III.2.1.1. Réacteur à boues activées

De nombreux autres chercheurs ont étudié le traitement des effluents de tannerie en utilisant un procédé de boues activées. C'est un procédé qui utilise de l'air et un floc biologique composé de bactéries et de protozoaires. L'oxygène ou l'air est introduit dans un mélange d'effluent traité préalablement avec des microorganismes pour développer un flocage biologique qui réduit le contenu organique des eaux usées. Ce floc est composé en grande partie de microorganismes tels que les bactéries *Saprotrophiques*, les nitrobactéries et les bactéries dénitrifiantes. Le polluant organique pourrait être dégradé avec ce floc biologique. En général, le processus comporte deux étapes, à savoir: l'adsorption et l'oxydation biologique. La technique pourrait éliminer efficacement les matières organiques, les matières azotées, le phosphate dans l'effluent, lorsqu'il y a suffisamment d'oxygène et de temps de rétention hydraulique. La concentration en oxygène pourrait être augmentée en incluant des dispositifs d'aération dans le système, mais des recherches doivent être effectuées pour déterminer la valeur optimale car l'aération entraîne une augmentation des coûts des stations d'épuration (Tare et al. 2003; Khatoon 2012; Yusif et al. 2016) et parfois formation de la mousse ; qui est difficile à gérer.

III.2.1.2. Bioréacteur à membrane (MBR)

Le bioréacteur membranaire (MBR) est la combinaison d'un processus membranaire comme la microfiltration ou l'ultrafiltration avec un bioréacteur de croissance en suspension et il est maintenant largement utilisé pour le traitement des effluents municipaux et industriels, notamment de la tannerie (Mutamim et al. 2012). Le principe de cette technique est à peu près le même que le procédé de boues activées, sauf que, au lieu de séparer l'eau et les boues par la colonisation, la méthode MBR utilise la membrane qui est plus efficace et moins dépendante de la concentration en oxygène de l'eau. Le MBR a une efficacité supérieure d'élimination des polluants organiques et de l'ammoniac par rapport au procédé de boues activées. En outre, les

procédés MBR sont capables de traiter les effluents avec des concentrations en solides en suspension (SS) plus élevées par rapport au processus de boues activées, réduisant ainsi le volume du réacteur pour atteindre le même taux de chargement (Munz et al. 2008; Neoh et al. 2016). Le nettoyage et le remplacement fréquents de la membrane sont indispensables même s'ils augmentent considérablement le coût d'exploitation (Ahmed & Lan 2012).

III.2.1.3. Réacteur discontinu séquentiel (SBR)

Le système séquentiel de réacteur discontinu (SBR) fonctionne en mode de remplissage et d'étirage pour le traitement des substances organiques biodégradables des eaux usées industrielles notamment l'effluent de la tannerie (Goswami & Mazumder 2014).

Le principe du traitement par ce réacteur SBR est basé sur 4 étapes : d'abord, l'alimentation du réacteur par l'effluent à traiter, ensuite le traitement en aérobie par les boues activées, puis la décantation afin du séparer les boues de l'effluent traité, et finalement le soutirage de l'effluent traité et les boues en excès s'il est nécessaire. Ces 4 étapes constituent un cycle du traitement, chaque étape a une durée déterminée (Yang et al. 2010).

Cependant, le processus n'est pas nouveau mais il devrait y avoir d'autres études de recherche sur SBR pour le traitement des eaux usées de tannerie. (Goswami & Mazumder 2014; Ganesh et al. 2015) ont rapporté l'élimination de 80-82 % de DCO, 78-80 % de TKN et 83-99 % de NH_3-N à un cycle de 12 h. En ce qui concerne l'étude de l'effet de la concentration de sel sur le processus de traitement biologique, on a montré que les effluents hautement salins peuvent être traités biologiquement dans un SBR aérobie acclimaté avec des bactéries halophiles.

Parmi les nombreux traitements du procédé aérobique, la méthode la plus utilisée est le traitement par boues activées avec une aération prolongée, alors que les bioréacteurs à membrane (MBR) ou séquentiels n'ont pas fait de progrès significatifs dans le traitement des effluents chargés en sulfure au sein des tanneries.

III.2.2. Traitement anaérobie

Le traitement anaérobique des effluents des tanneries est un procédé pour lequel les microorganismes décomposent les matières biodégradables en l'absence d'oxygène. Dans ce procédé, le polluant organique décompose les substances insolubles pour les rendre disponibles pour d'autres bactéries. Les bactéries acidogènes convergent les sucres et les acides aminés en dioxyde de carbone, hydrogène, ammoniac et acide organique. Ensuite, les acides organiques se transforment en acide acétique, ammoniac, hydrogène et dioxyde de carbone. Enfin, les méthanogènes convertissent l'acide acétique en hydrogène, dioxyde de

carbone et méthane, une sorte de combustible gazeux (Xiao & Roberts 2010; Mannucci et al. 2010).

Le processus de dégradation anaérobique a l'inconvénient d'être lent et inefficace par rapport à la dégradation aérobique. Cependant, la dégradation anaérobique ne diminue pas seulement la DCO et la DBO_5 dans l'effluent, mais elle produit également des énergies renouvelables. En outre, les procédés anaérobiques pourraient traiter les effluents avec des charges élevées de matières organiques faciles à dégrader (effluents de l'industrie du sucre, des abattoirs, de l'industrie alimentaire, de l'industrie du papier et des tanneries) de manière efficace et coûteuse (El-Sheikh et al. 2011). Ces avantages rendent importante l'investigation et l'application de la minéralisation microbienne anaérobique dans les effluents de tannerie. Le réacteur anaérobique pourrait être divisé en processus de boues activées en anaérobie et en processus de membrane biologique anaérobique (Xiao et Roberts 2010). D'autres études (Midha et Dey 2008; Galiana-Aleixandre et al. 2011; Guerrero et al. 2015; Hashem et al. 2016) ont montré que le sulfure présent dans les eaux usées inhibe le traitement anaérobique (tableau 8). Les bactéries méthanogènes sont inhibées par le sulfure, alors que les bactéries réduisant l'acidification et le sulfate n'ont aucun effet. Il est important de préciser que trois effets inhibiteurs de la réduction des sulfure sont connus à savoir: la toxicité directe du sulfure, la concurrence des substrats entre les bactéries méthanogènes réduisant le sulfate et la précipitation des oligo-éléments par le sulfure. L'ampleur de ces effets dépend du système expérimental utilisé. Dans un réacteur à film fixe continu (Pokorna et al. 2015), l'efficacité de la dégradation a été améliorée de 15 % à un temps de rétention hydraulique de 1.9 jours lorsque la concentration de sulfure non dissocié a été réduite de 100 à 30 mg/L (Wiemann et al. 1998; Pokorna et al. 2015).

Tableau 8 : Effet de la formation de sulfure dans les réacteurs anaérobies

Avantages	Inconvénients
-Enlèvement du sulfate, du sulfite et du thiosulfate du flux de déchets -Elimination des métaux lourds -Précipitation des sulfure métalliques	-Réduction de l'efficacité d'élimination de la DCO -Corrosion -Mauvaises odeurs -Toxicité potentielle

En effet, les microorganismes anaérobiques ou des phototrophes tels que le *Chlorobium* et le *Chromatium* peuvent être utilisés pour la conversion du sulfure d'hydrogène en soufre. Les phototrophes utilisent le dioxyde de carbone comme source de carbone et la lumière comme source d'énergie. Nous constatons aussi, dans un certain nombre d'études, l'exploitation des phototrophes pour l'élimination des sulfures (tableau 9).

Tableau 9 : Traitement du sulfure d'hydrogène par les phototrophes (Midha et Dey 2008)

Référence	Configuration	Efficacité d'élimination des sulfures (%)
Henshaw et al. 1998	Réacteur à cuve agitée continue	100
Henshaw & Zhu 2001	Film fixe	82-100
Syed & Henshaw 2003	Film fixe	100

En raison des caractéristiques inhérentes des effluents de la tannerie, principalement leur teneur en sulfure, dans la pratique, le traitement anaérobique est utilisé uniquement dans la digestion des boues (Wiemann et al. 1998; Pokorna et al. 2015).

IV. Conclusion

Le choix de la technique de traitement des effluents des tanneries et de la désulfuration dépend principalement des conditions de travail dans les usines concernées. La plupart des études réalisées ont montré que l'efficacité de traitement de ces effluents a eu lieu en couplant soit le traitement primaire, soit le traitement physico-chimique au traitement biologique. Nous signalons aussi que les coûts de traitement et les investissements pour un traitement physicochimique sont plus importants que ceux d'un traitement biologique.

Le traitement anaérobique des eaux usées des tanneries donne de meilleurs résultats, mais la formation de sulfure dans les réacteurs anaérobies limite son application. De surcroît, les différents phototrophes et chimiotrophes, utilisés pour l'élimination des sulfure, dont l'exigence de source lumineuse reste le problème majeur qui se présente dans le cas de phototrophe. Quant aux chimiotrophes, ils exigent un contrôle minutieux de l'oxygène pour produire du soufre au lieu du sulfate.

La méthode de traitement biologique est un meilleur choix pour l'élimination de la couleur et de la matière organique. Cependant, les méthodes de traitement physico-chimique sont efficaces pour la désulfuration des eaux de tannerie. L'application intégrée d'un procédé combiné de traitement physique ou chimique par un procédé biologique de traitement des eaux usées de tannerie a révélé des résultats satisfaisants par rapport aux procédés de traitements chimiques ou biologiques seuls.

Chapitre III : Méthodes d'étude épidémiologique et gestion des données

I. Introduction

Dans ce chapitre, nous essayerons de donner un aperçu général sur l'épidémiologie. D'un point de vue statistique, nous allons décrire plusieurs démarches d'analyse des données consistant à évaluer les risques sanitaires et qui sont en association avec des pollutions environnementales d'une part ; et d'autre part, de présenter les techniques des systèmes d'information géographique (SIG) en santé environnementale.

II. Généralités sur l'épidémiologie

L'épidémiologie est l'étude des problèmes de santé et de leurs déterminants dans les populations humaines. C'est en fait une étude de prévention qui consiste à rechercher et collecter les informations à travers des enquêtes puis d'analyser statistiquement les données recueillies, de résoudre les questions d'une recherche bien définie en proposant des interventions les plus efficaces et en évaluent les interventions proposées.

II.1. Méthodes d'étude épidémiologique

Deux types d'études peuvent avoir lieu : la méthode descriptive ou analytique.

II.1.1. Méthode descriptive

L'étude descriptive est une étude spécifique en l'absence de registre. Elle consiste à recueillir des informations, une seule fois, à travers des enquêtes sur une population où l'interrogatoire peut porter sur les expositions ou maladies passées. La définition de l'échantillon se fait de la population enquêtée sans être sélectionné sur l'exposition ni sur la maladie. Cette étude pourrait être selon quatre modes : Etude d'individus (cas ou série de cas), transversale, longitudinale ou corrélationnelle.

Etude de cas : le recueil des données se fait sur le nombre de cas et sur la répartition de la maladie dans la population en fonction de quelques caractéristiques spécifiques des individus : lieu, famille, durée et fréquence des maladies,…

Etude de série de cas : se base sur les comptes rendus d'une série de cas de pathologie donnée ou d'une série de cas traités, sans affectation spécifique d'un groupe témoin. Dans cette étude, on ne prend en considération que le nombre de cas de la maladie qui ne doit pas servir pour une évaluation de risque.

Etude transversale : se fonde plus sur le type de recrutement que sur le type d'informations recueillies qui exigent l'existence d'une exposition ou de la maladie au moment de l'enquête. Elle concerne des pathologies chroniques ou récurrentes d'un point à un moment donné (durée courte).

Etude longitudinale : s'effectue par le suivi de sujets, à travers des enquêtes, au cours du temps.

Etude corrélationnelle ou écologique : Cette étude ne tient pas compte de l'exposition ou l'état de santé de population. Elle analyse l'association entre variations d'indicateurs collectifs d'exposition et de santé lorsque l'unité d'observation est un agrégat par une étude analytique des individus

II.1.2. Etude analytique

L'étude analytique peut s'opérer soit par observation ou expérimentation

Les études d'observation reposent sur la réalité, sans intervenir sur les conditions d'exposition des sujets étudiés. En fait, l'exposition résulte du choix personnel de l'individu, de son origine, de son milieu de vie ou de son travail, etc. Dans ce cas, l'observateur doit intervenir dans le choix de la population, à étudier, et dans les sujets à observer (par tirage au sort). Cette étude peut se faire de façon descriptive, longitudinale ou transversale.

Les études expérimentales sont limitées à cause des contraintes éthiques. Elles se basent sur le statut d'exposition des sujets (facteurs, moment, personnes). Ainsi, les groupes des sujets étudiés doivent être suivis puis comparés entre eu. L'investigateur contrôle l'attribution au sujets des facteurs qu'il étudie afin de pouvoir donner une interprétation causale au associations observées entre exposition et maladie.

II.2. Classes de l'étude épidémiologique

On classe l'épidémiologie selon la finalité, la chronologie ou le mode de sélection.

II.2.1. Classification selon la finalité

Cette classification pourrait s'effectuer par 3 visées : descriptive, étiologique ou évaluative.

A visée descriptive : Consiste à décrire des phénomènes et leur répartition géographique et temporelle. Ensuite à faire des enquêtes transversales ou en cohortes (exemples : faire des statistiques de mortalité, morbidité, incidences des maladies,…)

A visée étiologique : repose sur la mise en évidence et validation des facteurs de risque d'une part, et d'autre part de faire des enquêtes exposés-non exposés, cas témoins tels que l'étude des facteurs de risque de cancer ou des maladies chroniques.

A visée évaluative : comporte l'appréciation d'interventions d'origine humaine sur les maladies et la réalisation des enquêtes transversales ou par cohorte ou cas témoins (cas des études d'effet préventif des vaccinations).

II.2.2. Classification selon la chronologie

Elle pourrait être réalisée de 4 façons : transversale, rétrospective, prospective (longitudinale) ou permanente.

- Transversale : Porte sur les sujets présents au moment de l'enquete et donne une image instantanée d'une situation épidémiologique.
- Rétrospective : commence apres le diagnostic de la maladie en recherchant l'exposition aux facteurs de risques dans le passé (via : archives, interview, sujets, autoquestionnaires,…)
- Prospective : consiste à faire un suivi au cours du temps d'un ensemble de sujets choisis (cohorte) ; plus adaptée lorsque la maladie étudiée est répandue, l'intervalle entre la cause (facteur d'exposition) et la conséquence (maladie) est court ou l'association entre la cause probable et la maladie est forte.
- Permanente : exige l'observation d'un phénomène pendant une durée illimitée.

II.3. Types d'enquêtes épidémiologiques

L'objectif d'une enquête est de faire un lien entre une maladie ou un état de santé avec un facteur de risque (On & Study 2015). On distingue trois types d'enquetes : transversales, de cohorte ou de cas-témoins.

II.3.1. Enquêtes transversales

Les enquêtes transversales sont des études épidémiologiques principalement descriptives, quelques fois évaluatives. Elles examinent la relation entre l'exposition et la prévalence des résultats dans une population définie à un moment donné. Ce type d'étude permet d'établir la fréquence (ou la prévalence) d'une pathologie (Bousquet et al. 2004).

Le principal avantage de ce type d'enquête c'est qu'il est peu coûteux et généralement de courte durée en comparaison avec les études cas-témoins ou de cohorte. Cependant, il s'avère difficile de déterminer la relation temporelle entre l'exposition et le résultat (manque d'élément de temps) (Dipietro & Pharm 2010).

II.3.2. Enquêtes de cohorte

Les enquêtes de cohortes sont des études épidémiologiques principalement analytiques, qui sont rarement descriptives ou évaluatives. Elles examinent les multiples effets sur la santé d'une exposition appelée facteur d'exposition. Ces sujets sont définis en fonction de leurs niveaux d'exposition et suivis au fil du temps pour l'occurrence des résultats (Dipietro et Pharm 2010). C'est une méthode coûteuse et longue. Toutefois elle présente les avantages suivants :

- peut évaluer plusieurs effets d'une seule exposition.
- plus efficace pour les expositions rares et les résultats à longue induction et des périodes de latence
- peut mesurer directement l'incidence et déterminer une relation chronologique claire entre l'exposition et le résultat

II.3.3. Enquêtes de cas–témoins

Les enquêtes de cas–témoins sont des études épidémiologiques étiologiques. Elles examinent les expositions multiples en relation avec un résultat. Les sujets sont définis comme des cas et des témoins, et les antécédents d'exposition sont comparés (Dipietro et Pharm 2010).

C'est une méthode relativement peu coûteuse, consomme moins de temps par rapport aux études de cohorte et peut évaluer les effets des expositions multiples. Elle est efficace pour des résultats avec de longues périodes d'induction ou de latence. Mais elle est inefficace pour les expositions rares (Dipietro & Pharm 2010; On & Study 2015).

III. Méthodes de traitement et de gestion des données

III.1.Analyse des données

Dans une recherche quantitative, l'analyse des données repose sur l'utilisation de techniques statistiques. Nous distinguons deux grandes méthodes statistiques permettant d'analyser les données :

- Les statistiques descriptives
- Les statistiques inférentielles

Le choix de la technique statistique dépend du type de données à savoir s'il s'agit de données nominales, ordinales, à intervalles ou métriques. Au fur et à mesure qu'on progresse dans la finesse des données (de nominale à métrique), les techniques statistiques susceptibles d'être mobilisées se diversifient et se raffinent de plus en plus (tableau 10).

Tableau 10 : Techniques statistique pour le traitement des données

	Statistique descriptive	Statistique inférentielle
Echelle nominale	Mode	Chi carré
Echelle ordinale	Médiane, percentile	Kolmogorov-Smirnov, rhô de Spearman
Echelle à intervalles et métrique	Moyenne, écart-type, corrélation	Corrélation, t de Student, régression, analyse de variance

III.1.1. Les statistiques descriptives

Les statistiques descriptives sont la base de toute analyse de données. Elles consistent en la collecte, l'organisation, la synthèse et la présentation des données pour obtenir un rendement final. Ce sont de simples calculs mathématiques. En effet, avant d'approfondir l'analyse dans les détails, il faut commencer par la description globale à l'aide de ces statistiques.

III.1.2. Les statistiques inférentielles

Les statistiques inférentielles sont les mathématiques et la logique de la façon dont cette généralisation de l'échantillon à la population peut être faite.

Elles consistent à généraliser des échantillons aux populations, à effectuer des estimations et des tests d'hypothèses, à déterminer les relations entre les variables et à faire des prédictions.

Les statistiques inférentielles ont pour ambition de réaliser des inférences et des prédictions à partir des données rassemblées. Il existe de nombreuses techniques inférentielles qui permettent de tester des hypothèses en comparant des moyennes ou des variances (test t de Student, analyse de la variance) ou encore de vérifier le lien entre des variables (corrélation et régression).

- **Test t de Student pour échantillons :** 2 cas sont disposés :

➢ *Echantillons indépendants :* permet d'étudier l'effet d'un facteur à deux modalités sur une variable dépendante. Il est utilisé lorsque les populations étudiées sont distribuées de façon normale, les variabilités des groupes sont similaires et le nombre d'individus est élevé. La différence associée (évaluée par la détermination du p-value) qui exprime la probabilité pour obtenir par hasard le résultat observé si le facteur n'a pas d'effet (ou si les deux échantillons sont issus de la même population).

Si $p < 0.05$, le résultat est significatif. Sinon, le résultat est non significatif car on ne peut pas attribuer la probabilité d'apparition d'un facteur à son effet lorsqu'il est absent.

➢ *Echantillons appariés* permet de comparer les moyennes de deux séries de mesures faites sur les mêmes unités statistiques. Les données sont organisées par paires.

- **Analyse de variance :** c'est une extension du test de Student lorsqu'on a plus de deux moyennes à comparer. 2 cas se présentent :

- *En mesures indépendantes :* consiste à vérifier que la dispersion globale des moyennes des groupes a peu de chance d'être due au hasard. Si c'est lecas, il faut chercher les groupes qui s'écartent les plus des autres.
- *En mesures répétées :* permet de traiter les répétitions de mesures sur les mêmes sujets.

Test de corrélation : s'effectue par détermination du coefficient de corrélation de Pearson (r) permettant de savoir si la relation entre deux variables quantitatives est linéaire. Il est utilisé lorsque la population est distribuée de façon normale sur les deux variables. Ce coefficient r prend des valeurs comprises entre -1 et 1 (tableau 11). Il permet de connaitre aussi la probabilité avec laquelle deux variables ne sont pas liées. On dit que le résultat est significatif lorsque les deux variables présentent une relation qui, au minimum ait une ressemblance avec la linéarité. Dans le cas contraire, on dit que le résultat est non significatif.

Tableau 11 : Interprétation des valeurs du coefficient (r) de Pearson

Valeur de r	Relation	Pente de la droite
1	Linéaire parfaite	Positive
-1	Linéaire parfaite	Négative
≈ 0	Absence de relation linéaire	On pourrait avoir une relation d'un autre type
-1 < r < 0	Relation linéaire négative	Le nuage des points représente une pente descendante
0 < r < +1	Relation linéaire positive	Le nuage des points représente une pente ascendante

Les données ainsi traitées quelque soit la méthode statistique peuvent être gérées et interprétées en établissant des relations entre elles via les outils des Systèmes d'Information Géographiques (SIG).

III.2. Gestion des données par le SIG

Le Système d'Information Géographique (SIG) est une technologie qui fournit les moyens de collecter et d'utiliser des données géographiques pour aider au développement de l'étude. Une carte numérique a généralement beaucoup plus de valeur que la même carte imprimée sur un papier car la version numérique peut être combinée avec d'autres sources de données pour analyser l'information avec une présentation graphique (Bazile 2007).

Le logiciel SIG permet de synthétiser de grandes quantités de données différentes, en combinant différentes couches d'informations pour gérer et récupérer les données de manière plus utile. Le SIG fournit aux scientifiques un moyen puissant de mieux servir les chercheurs et la communauté scientifique en répondant à leurs questions et en les aidant à prendre de meilleures décisions pour mettre en œuvre des activités de planification pour le développement de leur étude quelque soit le domaine scientifique.

Les systèmes SIG sont dynamiques et permettent une mise à jour, une analyse et un affichage rapides. Ils utilisent des données provenant de diverses sources telles que l'imagerie satellitaire, les photos aériennes, les cartes, les levés au sol et les systèmes de positionnement global (GPS) (Vendé-Leclerc 2014).

III.3.Utilisations du SIG au regard des besoins en santé environnementale

Il existe un lien étroit entre la santé et la géographie. La distribution des maladies et les résultats en matière de santé sont très affectés par les endroits où les gens vivent. Les caractéristiques d'un lieu, par exemple, urbain, rural et or, influent sur les schémas de maladies, l'espérance de vie, la mortalité, la morbidité, l'éducation, le revenu et le style de vie, entre autres choses (WHO 2007).

Le SIG pour la santé publique fournit le coût moyen efficace pour évaluer les interventions et les politiques susceptibles d'affecter les résultats de santé. L'analyse SIG des données sur la santé environnementale est également utile pour expliquer les schémas pathologiques des relations avec l'environnement social, institutionnel, technologique et naturel. Cette analyse permet de comprendre la relation temporelle spatiale complexe entre la pollution de l'environnement et la maladie, et identifier les expositions aux risques environnementaux. Le SIG pourrait donc apporter une valeur significative ajoutée aux données environnementales et de santé publique (Occelli 2015; GrindGis 2015).

Récemment, Miranda et al. et Esri ont soutenu les pratiques de santé publique et environnementale, y compris celles qui étudient l'exposition aux substances toxiques, les maladies à transmission vectorielle, l'accès à l'information sur la santé et l'environnement (Tableau 12).

Tableau 12 : Pertinence du SIG pour les services essentiels de santé publique environnementale (Miranda et al. 2005; Esri 2011)

Service essentiel	Pertinence du SIG
Surveiller l'état de l'environnement et de la santé pour identifier et résoudre les problèmes d'Environnement-Santé dans la communauté	Le SIG est un outil pour analyser les tendances et communiquer les problèmes et les risques d'Environnement-Santé au public à travers des cartes statiques ou interactives. Le SIG a également de nombreuses fonctions utiles pour l'évaluation de l'exposition, l'agrégation des données, la gestion des données et d'autres liens
Diagnostiquer et étudier les problèmes d'Environnement-Santé et les risques pour la santé dans la communauté	SIG prend en charge les systèmes de surveillance Environnement-Santé avec des méthodes de collecte de données plus efficaces, une meilleure compréhension de la dynamique de transmission de la maladie, et un cadre d'enquête en cas d'épidémie. Un SIG peut être une aide utile au début d'une étude d'épidémiologie environnementale ou d'évaluation des risques. Le SIG facilite également le ciblage des mesures de prévention et de contrôle en fonction des emplacements prioritaires

L'atout principal du SIG réside dans le fait qu'il permet de visualiser, d'explorer et de croiser plusieurs sources de données très différentes en même temps. Ce type d'exploration permet de comprendre l'association entre l'environnement, la santé et les caractéristiques démographiques des populations.

En santé, les SIG sont sollicités pour la représentation cartographique des maladies ; ils sont nécessaires comme outil d'aide à la décision (Patel et Waters 2012).

Huisman et By, 2009 et Demographie, 2016 ont classé les différentes utilisations qui peuvent être faites des SIG en santé environnementale de la façon suivante :

- La localisation des données sanitaires et environnementales pour leur visualisation ;
- La délimitation de la zone d'étude et la description des populations exposées ;
- La construction d'indicateurs ;
- La communication

Pour notre travail, l'approche SIG est utilisée dans sa composante SGBD (Système de gestion de bases de données). Il s'agit de la modélisation des données au sein d'un SIG (SIG-ATLAS), à travers les trois niveaux d'abstraction connus dans la structuration de base de données relationnelle (niveau conceptuel, niveau logique, niveau physique).

IV. Conclusion

Au terme de ce chapitre, nous avons donné un aperçu sur les différentes études épidémiologiques ainsi que les méthodes d'analyses des données et de SIG en santé environnementale.

Pour notre étude, l'utilisation des outils et des méthodes mettant en œuvre les SIG et les statistiques spatiales appliquées aux études géographiques en santé environnementale a eu lieu pour établir et comprendre la relation entre l'environnement, la santé et les caractéristiques démographiques des populations. Cet outil va nous permettre, en fait, de collecter, stocker, traiter, analyser et présenter les données spatiales relatives à la qualité des eaux usées des tanneries moderne et artisanale et l'état de santé des tanneurs exposés (TE) et non exposés (TNE).

Partie 2 : Evaluation et traitement de la charge polluante des eaux usées des tanneries

Le secteur de tannage est le premier secteur artisanal et industriel au Maroc, il joue un rôle important aux termes d'emplois et d'exportation. Malgré ces retombées socio-économiques bénéfiques, ce secteur génère de grandes quantités d'eaux usées qui sont rejetées dans les cours d'eau sans traitement au préalable. Ce qui détériore grandement le milieu aquatique et impacte la santé humaine. En outre, face à l'état critique actuel de la pénurie d'eau (700m^3/habitat/an) selon le secrétariat d'état chargé en eau en 2017 (SECE, 2017), à la croissance démographique 36.5 Millions d'habitants selon le Haut Comissariat au Plan en 2017 (HCP, 2017) et sa demande accrue en eau, à la diminution des ressources naturelles, à leur raréfaction sous l'effet du changement climatique et au potentiel annuel des rejets des eaux usées, prévu d'atteindre 741 millions de mètre cubes par an à l'horizon 2030 (…….). Ces eaux usées peuvent constituer une autre alternative d'eau pour des usages variés (utilisations industrielles, irrigation, etc.). par ailleurs, l'ONU a souligné que d'ici à l'année 2030, la planète fera face à un déficit global en eau de 40% si on n'améliore pas sa gestion actuelle (LeMatin 2015).

Plusieurs efforts ont été déployés de la part du gouvernement marocain pour faire face à ce déficit en établissement de nouveaux programmes et réalisant plusieurs projets telles que l'implantation de 117 Stations d'épuration qui ont permis d'épurer 45% du volume d'eaux usées déversées par les villes marocaines estimées actuellement à près de 550 millions m^3 par an (Naji, 2017).
L'objectif principal de cette partie consiste à contribuer au traitement des eaux usées de l'unité d'épilage-pelenage de la peau des bovins de deux tanneries, moderne et artisanale, après avoir évalué les paramètres les plus polluants des eaux usées des différentes unités opératoires des tanneries étudiées. Elle est répartie en trois chapitres :

Chapitre 1 : Matériels et méthodes
Chapitre II : Caractérisation des effluents des tanneries modernes et artisanales
Chapitre III : Traitement des effluents de l'unité d'épilage-pelanage des tanneries étudiées par la combinaison de deux méthodes : chimique et biologique.

Chapitre I : Matériels et méthodes

I Introduction

Pour évaluer et traiter la pollution des eaux usées générées par les tanneries, nous avons effectué un diagnostic auprès de deux types de tannerie, moderne et artisanale, afin d'avoir le maximum d'informations à propos des produits chimiques utilisés (types et quantités), de la quantité d'eau consommée et des sources de pollution dans les deux tanneries. Pour cela un questionnaire, destiné aux responsables des tanneries et des unités opératoires, a été établi.

Ce chapitre comprend les approches méthodologiques mises en œuvre pour mener à bien ce travail. Il est scindé en quatre paragraphes :

- Identification des unités opératoires les plus polluantes dans les deux tanneries ;
- Echantillonnage ;
- Méthodes d'analyses physico-chimiques et bactériologiques ;
- Méthodes de traitement des effluents des unités d'épilage-pelanage des deux tanneries moderne et artisanale.

II Identification des unités opératoires les plus polluantes dans les tanneries moderne et artisanale

La tannerie moderne se trouve au quartier Dokkarat de la ville de Fès et celle artisanale est sise dans la zone Chouara de la médina de Fès. Les deux tanneries traitent en moyenne environ 3.5 tonnes de peaux de bovins par jour selon les processus de tannage présentés dans le chapitre I de la partie 1. Les étapes principales sont présentées dans l'organigramme de la figure 9. Les résultats des questionnaires montrent que l'étape qui consomme plus de produits et d'eau est celle de rivière pour les deux types de tanneries (tableaux 13 et 14). Pour la tannerie moderne, le traitement d'une tonne de peaux consomme environ 680 Kg de produits chimiques dont les plus élevées et les plus toxiques (46%) correspondent aux opérations d'épilage-pelanage, confitage, dégraissage, tannage et retannage. Quant à l'eau, près de 70% est exploitée dans le travail de rivière. Concernant les rejets, pour chaque unité opératoire, il y a un canal de rejet des eaux usées qui les achemine au collecteur du rejet final et puis vers l'Oued Fès excepté celui de l'opération de tannage qui est acheminé vers la station de déchromatation.

Pour la tannerie artisanale, elle utilise des tannins végétaux (Mimousa, Takaout) qui sont des produits biodégradables. Ce type de tannage a besoin d'une grande quantité des extraits des

produits végétaux environ 1 tonne pour la production d'une tonne de peaux des bovins. L'utilisation de tanin naturel pour la transformation du cuir assure un faible impact sur l'environnement. Tandis que les seules étapes qui exploitent les produits chimiques sont l'épilage-pelanage (bains de chaux) et de dégraissage. Au cours de ces étapes les sulfure de sodium Na_2S et l'acide sulfurique H_2SO_4 sont appliqués avec des quantités de 5 et 8 Kg respectivement pour produire une tonne de peaux. Concernant les eaux usées de cette tannerie, elles sont rejetées dans Oued Zbal qui traverse la médina sans traitement au préalable, ce qui génère une charge polluante importante de ce dernier.

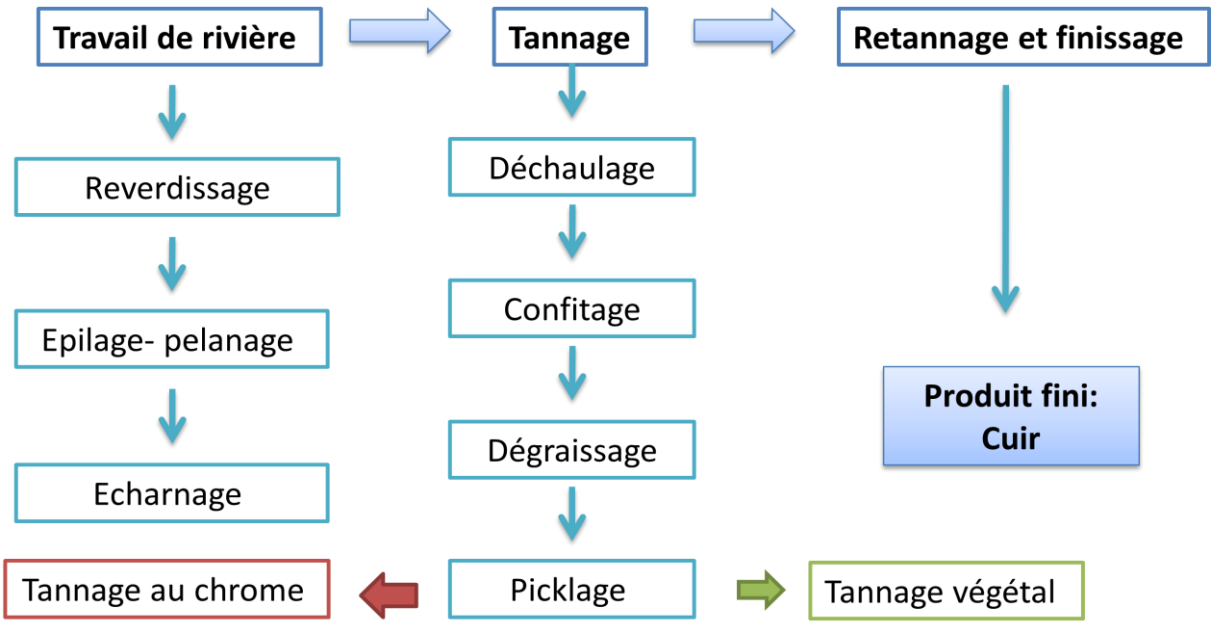


Figure 9 : Procédé de tannage des peaux

Tableau 13 : Quantité des produits chimiques et d'eau consommée lors du traitement d'une tonne de peaux de bovins dans la tannerie moderne.

	Opération	Produits utilisés	Quantité (Kg)	Quantité d'eau consommée (m^3)	Quantité d'eau rejetée (m^3)
Travail de rivière	**Préparation**	Savon	3	2,5	2
	Epilage-pelanage	Sulfure de sodium	42,5	20	19,5
	Chaulage,	Carbonate de sodium	6		
	Écharnage	Chaux	20		
	Déchaulage,	Sulfate d'ammonium	5		
	Confitage,	Métabisulfite de sodium	50		
	Dégraissage,	Acide formique, Acide sulfurique	56		
	Décapage,	Sel, Savon	140		
Tannage	**Tannage**	Chrome	100	2	1,5
		Bicarbonate de sodium	12,5		
		Huile de tannage	6		
Retannage et finissage	**Retannage**	Savon	0,5	4,5	4
		Acide formique	0,5		
		Bicarbonate de sodium	34		
		Tanins	64		
		Huile	73		
		colorants	8		
	Finissage	Pigments, Résines, Cires	17	0,02	0,01
		Agents matant, Agents de toucher	11		
		Laques, diluant	26		
	Total	**680 Kg de produits chimiques**		**29 m^3 d'eau**	**27 m^3**

Tableau 14 : Quantités des produits chimiques, végétaux et d'eau consommée lors du traitement d'une tonne de peaux de bovins dans la tannerie artisanale

	Opération	Produits utilisés	Quantité (Kg)	Quantité d'eau consommée (m^3)	Quantité d'eau rejetée (m^3)
Travail de rivière	**Préparation**	Sel	3	2,5	2
	Trempage, Épilage	Sulfure de sodium	5	20	19,5
	Chaulage, Écharnage	Chaux	3		
	Déchaulage,	Son de blé	5		
	Confitage,	Frientes de pigeon	20		
	Dégraissage,	Acide sulfurique	8		
	Décapage,	Sel, Savon	20		
Tannage	**Tannage**	Tanin végétal (Mimosa, takaout)	70	2	1,5
Finissage	**Finissage**	Tanins	60	_____	_____
		Huile	10		
		colorants	10		
		Pigments, Résines, Cires	10		
	Total	**224 Kg de produits végétaux et chimiques**		**24,5 m^3 d'eau**	**23 m^3**

III. Echantillonnage

Suite au diagnostic réalisé, nous avons identifié cinq points de prélèvement d'échantillons pour les deux types de tanneries. Les effluents de quatre points sont issus des unités opératoires utilisant les produits chimiques toxiques (figures 10 et 11) qui sont récapitulés dans le tableau 15 et dont les prélèvements ont eu lieu par la méthode instantanée selon la norme ISO 5667-2 (Rodier J. et al. 2009) à partir du mois de Février 2015. Le cinquième point correspondant à l'effluent du rejet final dont le prélèvement a été effectué par la méthode composite (Rodier J. et al. 2009).

Tableau 15 : Notations des points de prélèvements d'effluents

Unité opératoire / Point de prélèvement	**Tannerie Moderne RM**				
	Pelanage	Rinçage	Déchaulage-confitage	Tannage au chrome	Rejet final
Notation	R1M	R2M	R3M	R4M	RTM
Unité opératoire / Point de prélèvement	**Tannerie Artisanale RA**				
	Bain de chaux	Fosse des feintes de pigeons	Fosse de son	Tannage	Rejet final
Notation	R1A	R2A	R3A	R4A	RTA

Afin d'évaluer la charge polluante de ces effluents, nous avons réalisé un suivi spatio temporel de leur qualité physico-chimique et biologique d'une année ; du mois de Février 2015 au mois de Janvier 2016 à raison d'un prélèvement par mois, et pendant la période de l'Aid El Kebir, nous avons augmenté la fréquence de prélèvement à 4 fois par mois pendant 3 mois. Le nombre d'échantillons prélevés au total est de 420. Les prélèvements ont eu lieu à la même heure de la journée.

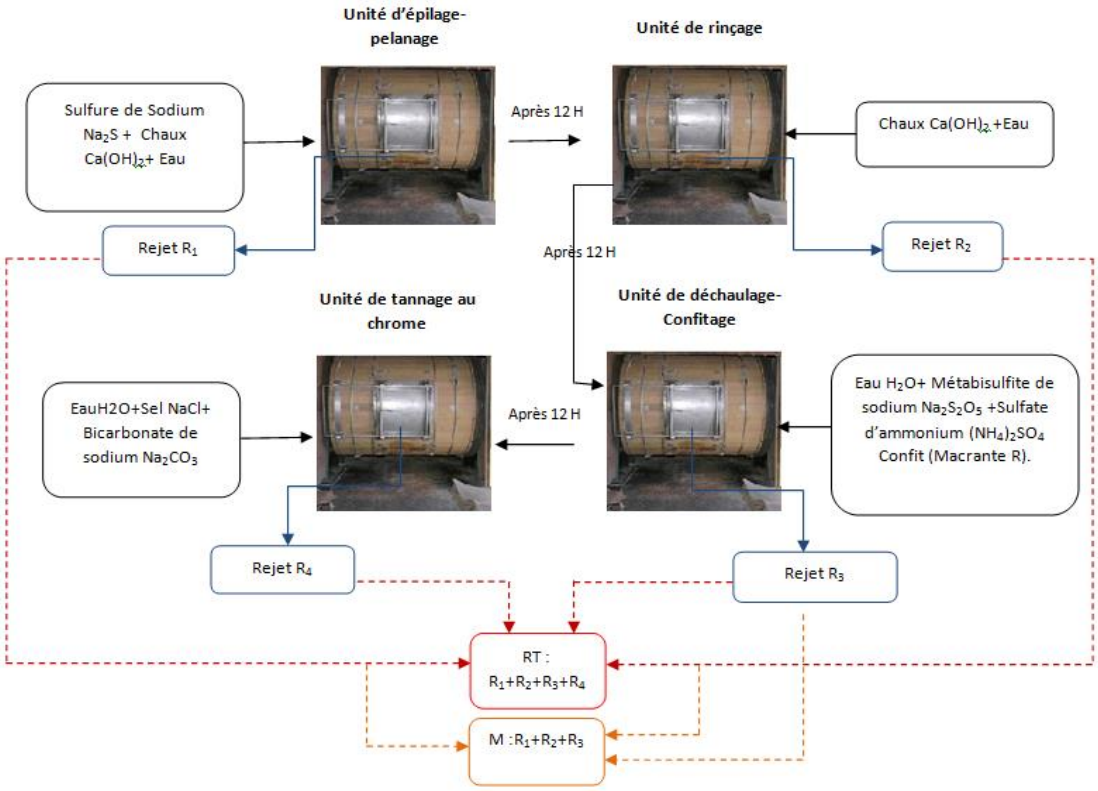


Figure 10 : Points de prélèvement d'effluents au niveau de la tannerie moderne

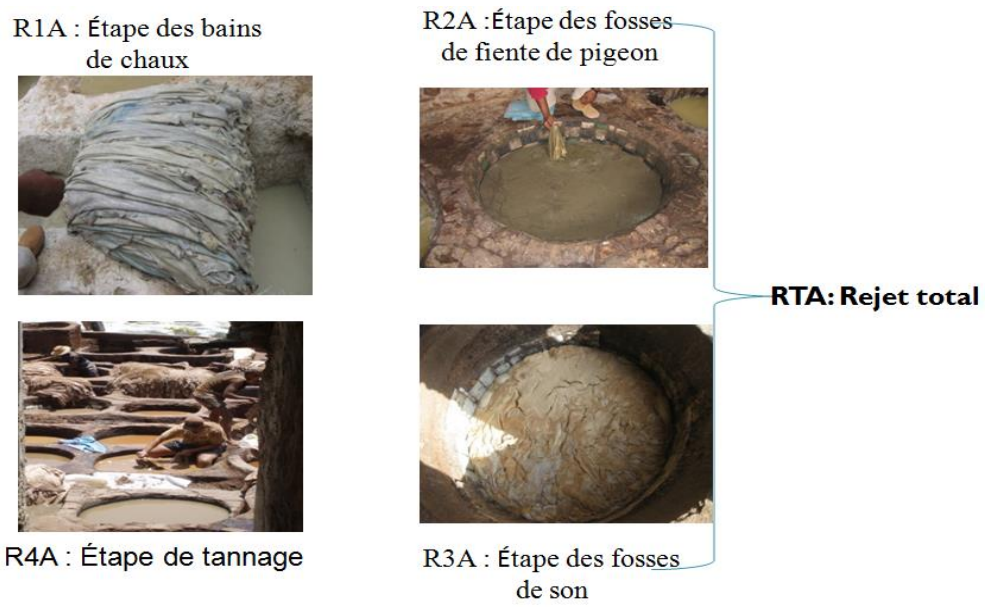


Figure 11 : Schéma d'échantillonnage au niveau de la tannerie artisanale

Les échantillons, destinés à la caractérisation physico-chimique, ont été stockés dans des récipients en polyéthylène ; ceux réservés aux analyses bactériologiques ont été conservés dans des récipients en verre. Ces derniers ont été préalablement nettoyés par un détergeant, rincés à l'eau distillée, trempés dans une solution d'acide nitrique à 2% et enfin lavés six fois à l'eau distillée.

Les paramètres physiques : température, pH et conductivité ont été mesurés in situ les sites de prélèvement. Tous les échantillons ont été portés à l'abri de la lumière dans un réfrigérateur à une température de 4°C, transportés et conservés conformément aux normes AFNOR édictées par Rodier (Rodier, Legube, et al. 2009) et ont été réchauffés à la température ambiante avant leur utilisation.

IV. Description des moyens analytiques

Les eaux usées des deux tanneries étudiées ont été caractérisés par mesure des paramètres physico-chimiques et bactériologiques conformément aux normes AFNOR édictées par Rodier J. et al, 2009 (tableau 16). Chaque analyse a été répétée 3 fois pour s'assurer de la fiabilité des résultats.

Les effluents les plus chargés en ions sulfure ont été traités par couplage de deux méthodes : la technique de précipitation par un métal conduisant à la formation d'un précipité qu'on sépare par traitement physique, et qui dépend fortement des conditions opératoires comme le pH, la température, la valence du métal, et la technique du réacteur séquentiel discontinu (SBR),basé sur le temps, utilise un réacteur unique dans lequel se réalise le cycle de

traitement qui fonctionne de façon discontinu en culture mixte à biomasse en suspension, avec une alternance de phases aérobiques, anoxiques ou anaérobiques.

L'évaluation de l'efficacité du traitement a été assurée par mesure de la charge organique non biodégradable (DCO) et de la concentration en ions sulfure par la méthode indirecte et par optimisation des paramètres les plus influençants.

Les boues des différents traitements ont été récupérées, séchées à l'étuve (40°C) puis analysées.

IV.1. Caractérisation physico-chimique

Les paramètres mesurés sont le pH, la température, la conductivité, la turbidité, les matières en suspension (MES), la demande chimique en oxygène DCO, les ions sulfures S^{2-}, les ions sulfate SO_4^{2-}, les nitrite NO_2^-, les nitrate NO_3^-, l'ammonium NH_4^+ et les orthophosphate PO_4^{3-} (tableau 16).

Tableau 16: Méthodes d'analyse des paramètres physicochimiques (Rodier J. et al., 2009)

Paramètres physico-chimiques	**Méthode / Norme**	**Unité**
Conductivité	Multi-paramètre analyser Type CONSORT – Modèle C535	$\mu s.cm^{-2}$
pH		--------
Température		° C
Matière en suspension (MES)	Centrifugation d'un volume d'eau usée / NFT90.105	$mg.L^{-1}$
S^{2-}	Dosage indirecte / NF T 60-203	$mg.L^{-1}$
DCO	Méthode dichromate de potassium à la température de 148 °C (oxydation chimique) / NF T90-101	mg $d'O_2.L^{-1}$
Orthophosphates (PO_4^{3-})	Méthode spectroscopique au molybdate d'ammonium / NF T 90-023	$mg.L^{-1}$
Nitrates (NO_3^-)	Méthode spectroscopique avec l'acide salicylate de sodium / ISO 7890-3	$mg.L^{-1}$
Paramètres physico-chimiques	**Méthode / Norme**	**Unité**
Nitrites (NO_2^-)	Méthode spectroscopique avec Réactif de Zambelli / T90-013	$mg.L^{-1}$
Ammonium (NH_4^+)	Méthode spectrométrique au bleu d'indophénol / NF T90-015-2	
Sulfates (SO_4^{2-})	Méthode néphélométrique / NFT 90-040	$mg.L^{-1}$
Métaux lourds	Analyse par Spectrométrie à Plasma à Couplage Inductif (Ultima 2 – JobinYvon) après minéralisation dans l'eau régale / NF 11885	$mg.\ L^{-1}$

Les ions ammonium, orthophosphate, nitrate, nitrite, sulfate et la demande chimique en oxygène DCO ont été réalisés par la méthode spectrophotomètrique en utilisant un spectrophotomètre DR/2005HACH à une longueur d'onde fixe. La concentration d'une substance est proportionnelle à sa densité optique selon la loi de Beer- Lambert et selon les normes homologuées par AFNOR. Nous avons rajouté à ces paramètres l'analyse de onze

éléments métalliques par Spectrométrie à Plasma à Couplage Inductif (ICP) type AES (Ultima 2 – JobinYvon). Le principe de cette méthode repose sur la séparation, l'identification et la quantification des éléments constitutifs d'un échantillon. L'analyse des échantillons par ICP est divisée en quatre étapes : introduction-nébulisation, ionisation, séparation en masse, détection.

Etant donné que l'ion sulfure est l'espèce principal à traiter dans les effluents étudiés, il est judicieux de décrire sa méthode d'analyse qui consiste à les doser indirectement en défaut par rapport au diiode I_2 selon le protocole suivant :

A un volume de 20,0 mL (V_1) d'une solution de diiode I_{2aq} de concentration égale à 0,10 mol/L (C_{ox}), que nous avons préparé dans une solution d'iodure de potassium (K^+_{aq}+ I^-_{aq}) à 100 g/ L, nous avons ajouté :

- 20 mL (V_2) d'hydroxyde de sodium (NaOH) à 2 mol/L (décoloration de la solution).
- 20,0 mL (V_3) de l'eau usée étudiée contenant x ions sulfure à doser;

Puis nous avons chauffé légèrement pendant 10 min en agitant. Après avoir refroidi, nous avons acidifié la solution par addition d'acide sulfurique dilué: la solution se colore. Ensuite, nous avons réduit l'I_{2aq} par le thiosulfate de sodium ($2Na^+aq + S_2O_3^{2-}aq$) de concentration molaire 0,10 mol/L (C_{red}) en présence d'empois d'amidon comme indicateur coloré. Le volume versé à l'équivalence est $V_{éq}$ (mL).

L'équation de la réaction de dosage de I_2 par l'ion thiosulfate ayant lieu est:

$$I_{2aq} + 2S_2O_{3aq}^{2-} = 2I_{aq}^- + S_4O_{6aq}^{2-}$$

$\boldsymbol{n}$ **($I_{2\ excès}$) =** $\frac{1}{2}$ $\boldsymbol{n}$ **($S_2O_3^{2-}$) =** $\frac{1}{2}$ **C_{red} $V_{éq}$.**

$\boldsymbol{n}$ **($I_{2\ initial}$) =** $\boldsymbol{n}$ **(I_2) = C_{ox} V_1.**

Lors de la décoloration de la solution : le $I_{2\ aq}$ est la seule espèce colorée, il se dismute en milieu basique en $IO_3^-{}_{aq}$ et I^-_{aq} (joue le rôle à la fois de réducteur et d'oxydant), la couleur disparaît.

L'équation associée à cette réaction est :

$I_{2\ aq}$, réducteur s'oxyde : $I_{2aq} + 12HO_{aq}^- \rightarrow 2IO_{3aq}^- + 10e^- + 6H_2O$

$I_{2\ aq}$, oxydant se réduit : $5I_{2aq} + 10e^- \rightarrow 10I_{aq}^-$

$$6I_{2aq} + 12HO_{aq}^- \rightarrow 2IO_{3aq}^- + 10I_{aq}^- + 6H_2O$$

$$3I_{2aq} + 6HO_{aq}^- \rightarrow IO_{3aq}^- + 5I_{aq}^- + 3H_2O$$

Lors du chauffage : les ions sulfure s'oxydent en ion sulfate et les ions $IO_3^-{}_{aq}$ se réduisent en ion iodure :

$3 \times \{S_{aq}^{2-} + 8HO_{aq}^- \rightarrow SO_{4aq}^{2-} + 8e^- + 4H_2O\}$

$4 \times \{IO_{3aq}^{-} + 6e^{-} + 3H_2O \rightarrow I_{aq}^{-} + 6HO_{aq}^{-}\}$

$3S_{aq}^{2-} + 4IO_{3aq}^{-} \rightarrow 3SO_{4aq}^{2-} + 4I_{aq}^{-}$

Le nombre de mole d'ions sulfure est : n (S^{2-}) = 0,75 n (IO_3^-)

Lors de la coloration de la solution : en milieu acide $IO_3^-{}_{aq}$ et $I^-{}_{aq}$ donnent $I_{2\ aq}$.

$2IO_{3aq}^{-} + 10I_{aq}^{-} + 12H_{aq}^{+} = 6I_{2aq} + 6H_2O$

$$n(IO_3^-) = \frac{n(I_{2\text{réagissant}})}{3}$$

$$\boldsymbol{n(S^{2-}) = V3[S^{2-}] = \frac{0.75}{3n(I_2)}}$$

$$\boldsymbol{\frac{0.75}{3}\ n(I_{2\text{réagissant}}) = 0{,}25\ n(I_{2\text{réagissant}})}$$

A l'équivalence, la relation entre les quantités de matière de I_2 introduite n(I_2), d'ion sulfure existant dans l'eau usée n (S^{2-}) et d'ion thiosulfate versé n ($S_2O_3^{2-}$) est :

n (I_2 réagissant) = n (I_2 initial) - n (I_2 excès)

4 n (S^{2-}) = n (I_2) - $\frac{1}{2}$ n ($S_2O_3^{2-}$) donc **n (S^{2-}) = 0,25 n (I_2) - 0,125 n ($S_2O_3^{2-}$)**

$V_3[S^{2-}] = 0{,}25\ C_{ox}\ V_1 - 0{,}125\ C_{red}\ V_{éq}$

La concentration molaire des ions sulfure est donc :

$[S^{2-}] = (\ 0{,}25\ C_{ox}\ V_1 - 0{,}125\ C_{red}\ V_{éq})\ /V_3$

$$[S^{2-}] = \frac{(\ 0{,}25 * 0{,}10 * 20 - 0{,}125 * 0{,}10 * \mathbf{Véq}\ )}{20}$$

Enfin: $$[S^{2-}] = \frac{(0{,}5 - 0{,}0125 * \text{Véq}\ )}{20}\ \text{(mol/L)}$$

IV.2. Caractérisation bactériologique des effluents des deux tanneries

Les paramètres bactériologiques évalués sont la demande biologique en oxygène DBO_5, les coliformes totaux (CT) et fécaux (CF), les streptocoques fécaux (SF) et les staphylocoques.

Les prélèvements ont été effectués dans des flacons en verre stérilisés de 1 L.

La demande biologique en oxygène en 5 jours (DBO_5) a été mesurée par la méthode d'incubation pendant 5 jours à l'aide d'un appareil Oxitop IS6 selon la norme NF EN 1899-2. Elle est exprimée en mg d'O_2.L^{-1}.

Le dénombrement des CF et SF a eu lieu selon la méthode indirecte de fermentation en tubes multiples dans un bouillon lactosé. Le nombre a été déduit statistiquement suivant la méthode du nombre le plus probable selon la norme NF EN ISO 9308-1.

Le dénombrement des staphylocoques a été réalisé sur milieu Chapman NF EN ISO 6579.

Les dénombrements de la flore mésophile aérobie totale et les levures ont été effectués respectivement sur la gélose nutritive et Yeast Peptones Glucose (YPG) auquel est ajouté le

chloramphénicol et l'ampicilline comme antibiotiques afin d'inhiber toute croissance bactérienne.

V. Traitement des effluents chargés en sulfure

Suite aux données recueillies lors du diagnostic réalisé au niveau des deux tanneries moderne et artisanale (tableaux 13 et 14), nous avons constaté que l'ajout des sulfures durant le traitement des peaux de bovins se fait à deux étapes : le trempage, épilage et le confitage au cours du déchaulage.

Pour les deux tanneries, les sulfures se retrouvent dans les effluents du travail de la rivière à une concentration égale à 5000 mg/L/tonne de peau pour la tannerie moderne et 1282 mg/L/ tonne de peau pour l'artisanale ; presque une charge à moindre degré de $\frac{1}{5}$. Pour 6 tonnes de cuir produits en moyenne par jour, ces quantités s'élèvent respectivement à 30000 mg/L/j et 7692 mg/L/j. Il est donc primordial de connaitre la spéciation du sulfure présent dans les effluents afin de proposer un traitement fiable et économiquement rentable qui convient à son abattement.

Le sulfure de sodium Na_2S se dissocie en milieu aqueux selon l'équation suivante :

$$Na_2S \rightarrow 2Na^+ + S^{2-}$$

Aussi, en solution aqueuse ce produit pourrait se trouver sous différentes formes qui dépendent du pH de la solution et des conditions d'oxydo réduction. Les réactions spontanées qui pourraient avoir lieu sont :

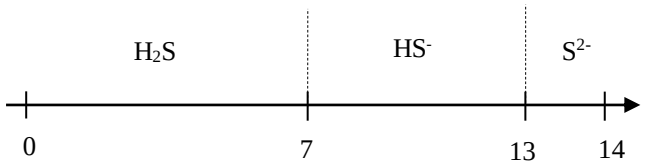
$$S^{2-} + H_2O \leftrightarrow HS^- + HO^- \qquad pK_{A2} = 13$$

$$HS^- + H_2O \leftrightarrow H_2S + HO^- \qquad pK_{A1} = 7$$

$$2H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + HO^- \qquad pK_e$$

En fonction du pH, les formes réactives de Na_2S peuvent être donc : S^{2-}, HS^- ou H_2S. La concentration de la solution en S^{2-} sera :

Notons [H3O+] par h, Cs concentration totale des espèces sur un axe gradué en pH pour montrer les formes de prédominance de chaque espèce :



(1) $K_{A1} = \frac{[HS^-][H_3O^+]}{[H_2S]}$; $H_2S + H_2O \leftrightarrow HS^- + H_3O^+$

(2) $K_{A2} = \frac{[S^{2-}][H_3O^+]}{[HS^-]}$; $HS^- + H_2O \leftrightarrow S^{2-} + H_3O^+$

(3) $C_S = [S^{2-}] + [HS^-] + [H_2S]$: Conservation de l'élément soufre

(4) $[HS^-] + 2[S^{2-}] + [OH^-] = [H_3O^+]$: Solution électriquement neutre

(1) s'écrit : $[HS^-] = K_{A1}[H_2S]/[H_3O^+]$

Qu'on reporte dans (**2**) :

$K_{A2} = \frac{[S^{2-}][H_3O^+]^2}{K_{A1}[H_2S]}$ ➔ $[H_2S] = \frac{[S^{2-}][H_3O^+]^2}{K_{A1}K_{A2}}$

(2) ➔ $[HS^-] = \frac{[S^{2-}][H_3O^+]}{K_{A2}}$

(3) deviendra : $C_s = \frac{[S^{2-}][H_3O^+]^2}{K_{A1}K_{A2}} + \frac{[S^{2-}][H_3O^+]}{K_{A2}} + [S^{2-}]$

➔ $C_s = [S^{2-}] (1 + \frac{[H_3O^+]}{K_{A2}} + \frac{[H_3O^+]^2}{K_{A1}K_{A2}})$

$C_s = [S^{2-}] (1 + \frac{h}{K_{A2}} + \frac{h^2}{K_{A1}K_{A2}})$

➔ $[S^{2-}] = C_s / (1 + \frac{h}{K_{A2}} + \frac{h^2}{K_{A1}K_{A2}})$

La concentration de S^{2-} dépend fortement de la concentration initiale de la solution en Na2S et du pH.

$\log [S^{2-}] = \log C_s - \log (1+ 10^{13}h + 10^{20} h^2)$

si pH <7 : $1+ 10^{13}h$ négligeable devant $10^{20} h^2$ d'où :

$\log [S^{2-}] = \log C_s - \log (10^{20} h^2)$

si pH <7 : ➔ $\log [S^{2-}] = \log C_s - 20 + 2pH$

si 7<pH<13 : $1+10^{20} h^2$ négligeable devant $10^{13}h$ d'où :

$\log [S^{2-}] = \log C_s - \log (10^{13} h)$

si 7<pH<13 : ➔ $\log [S^{2-}] = \log C_s -13 + pH\ 2pH$

si pH>13 : $10^{13}h + 10^{20} h^2$ sont négligeable devant 1 :

si pH>13 ➔ $\log [S^{2-}] = \log C_s - 12\ pH$

Il faut donc déterminer la forme réactive du sulfure à éliminer. Plusieurs techniques existent et reposent sur une oxydation des sulfures par des métaux en solution tel que le chlorure ferrique. En fonction du pH, de la concentration de la solution ou l'effluent en ions sulfures et

de la concentration de la solution métallique ainsi que sa valence, nous pouvons assister à des réactions de précipitation ou d'oxydo réduction ou de complexation.

Pour notre cas, nous avons extrapolé ces propriétés pour traiter les effluents issus des unités d'épilage-pelanage des deux tanneries moderne et artisanale par précipitation avec le chlorure ferrique ($FeCl_3$, $6H_2O$) ; réactif soluble dans l'eau que nous avons combiné à un traitement biologique par réacteur séquentiel discontinu (SBR) en aérobie dans le cas où l'effluent est trop chargé en S^{2-} et son traitement par précipitation est insuffisant.

V.1. Traitement par précipitation

Trois procédés sont employés pour l'élimination des sulfures en réacteur statique :

- Le premier avec variation du pH, ce qui correspond à une variation de l'action des ions sulfure suivant le pH et donc une limitation par les ions HS^-. Le fer précipite alors suivant l'ordre des constantes de réaction décroissantes ; on pourra assister à une réaction d'oxydo réduction et non précipitation avec le FeIII.
- Le deuxième en étudiant l'effet de la concentration de la solution métallique sur la précipitation des sulfure pour orienter la réaction à une précipitation et non une oxydo-réduction en imposant le pH de précipitation.
- Le troisième test en fixant le pH à une valeur, basique, constante et en précipitant le FeIII, qui est réduit en FeII, sous forme de pyrite (FeS_2) tout en faisant varier la concentration de la solution en ions sulfure.

Les tests sont réalisés dans un réacteur de 300 mL, avec d'abord une solution synthétique riche en ions sulfure que nous avons préparée à partir de sulfure de sodium hydraté (Na2S, $9H_2O$) à laquelle nous avons ajouté la chaux $Ca(OH)_2$ à une concentration de 800 $mg.L^{-1}$ Pour avoir un milieu semblable à celui de l'effluent réel.

La variation du pH a eu lieu par addition de l'acide chlorhydrique HCl (0.01M) ou de la soude caustique NaOH (0.01M). La gamme de pH étudiée est comprise entre 4.5 et 12.5. L'optimisation du pH a été étudiée pour une concentration en ions sulfure fixe égale à 1500 $mg.L^{-1}$ qui ont précipité par l'addition d'une solution de chlorure ferrique de concentration 1.2 $mol.L^{-1}$.

Le deuxième test a été effectué au pH optimum défini du premier essai et selon aussi les diagrammes de pourbaix relatifs aux différentes formes du fer et du soufre en fonction du potentiel chimique et du pH du milieu en variant la concentration de la solution en ions sulfure de 500 à 2000 $mg.L^{-1}$ avec un pas de concentration de 500 $mg.L^{-1}$.

Le troisième en fixant le pH à sa valeur optimale ainsi que les ions sulfure et faire varier la concentration de la solution du chlorure ferrique de 0.2 à 1.8 $mol.L^{-1}$ avec un pas de

0.2 mol.L^{-1} afin de montrer l'excès de Fer par rapport à la stœchiométrie de la réaction d'oxydation des sulfure .

Pour la variation des différents paramètres, nous avons exploité un Jar test type type *FISHER BIOBLOCK SCIENTIFIC* mené de 6 réacteurs (figure 12) de capacité un litre chacun.

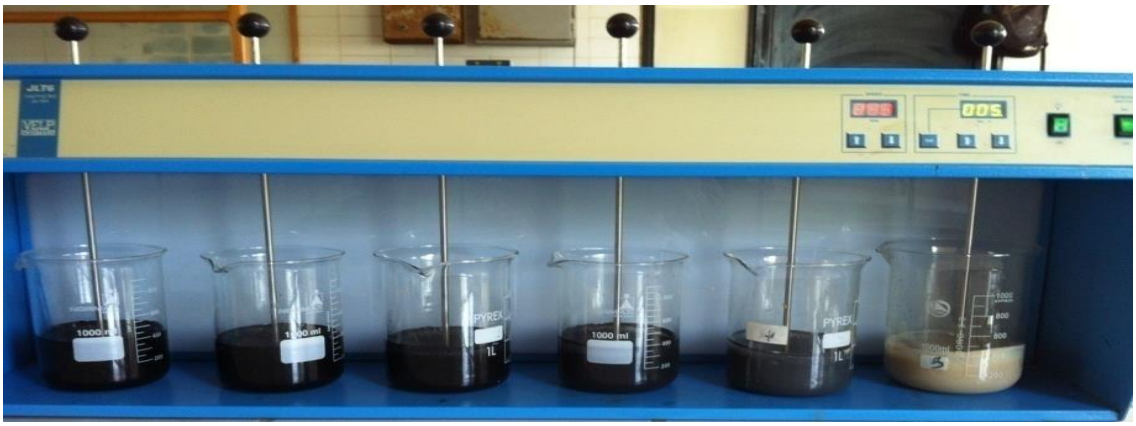


Figure 12 : Traitement des effluents étudiés par Jart-test

Dans chaque réacteur nous avons introduit (figure 13) :

- 200 mL d'eau usée décantée ou de la solution synthétique
- Ajustement du pH par addition de l'acide HCl (0,01 M) ou la base NaOH (0,01 M)
- Addition d'une dose de réactif sous une agitation rapide (300 tr/min) pendant quelques minutes
- Décantation de 15 minutes puis filtration sur Entonnoir Büchner

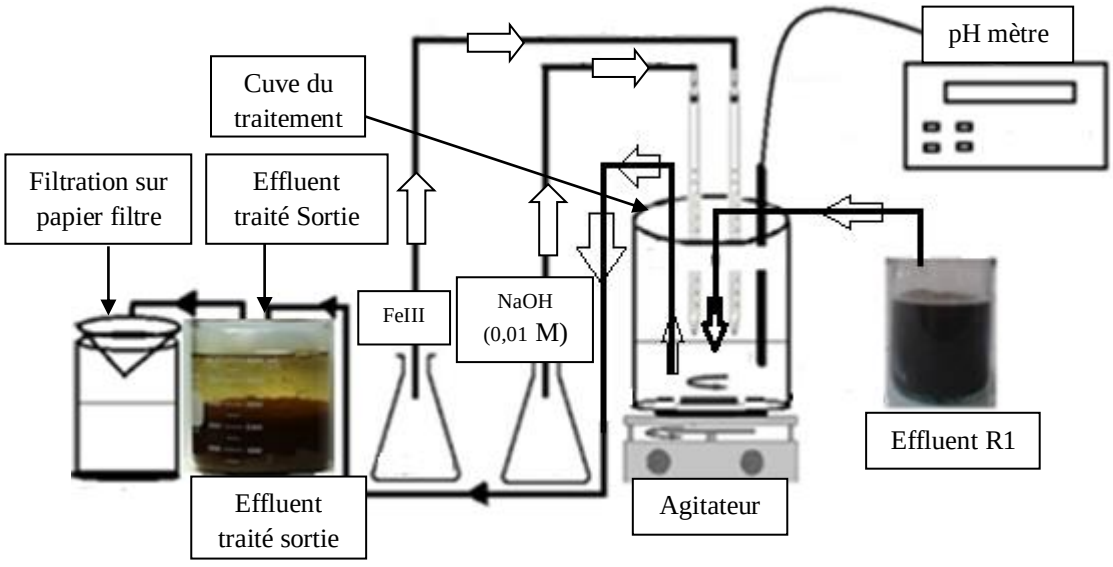


Figure 13 : Schéma du traitement

- Analyse du filtrat par mesure de la DCO et des ions sulfure (méthode indirecte)

- Analyse des boues par détermination de la concentration des ions sulfate et des ions sulfure, diffraction des rayons X (DRX), spectrométrie infrarouge (IR) et microscopique électronique à balayage (MEB).

Lors du traitement des effluents réels, 4 paramètres ont été optimisés : le pH (7.5 – 12.5), la dose des ions ferriques (Fe^{3+}) (0.2 – 1.8 $mol.L^{-1}$), le temps d'agitation (10 - 35 min) et la vitesse d'agitation (50 - 300 $tr.min^{-1}$). Après optimisation de chaque paramètre, nous l'avons fixé par la suite à sa valeur optimale pour pouvoir passer au paramètre suivant.

V.2. Traitement bactériologique par réacteur séquentiel discontinu

Le système SBR est réalisé selon un cycle de traitement composé de cinq étapes : le remplissage du réacteur, la réaction au cours de laquelle on alterne entre les phases aérobies et anoxiques, la décantation, la purge, le repos et le soutirage des boues.

Le remplissage consiste à alimenter le réacteur en condition d'aération avec des effluents préalablement décantés, prétraités par précipitation et stockés.

Les boues biologiques qui sortent d'une phase de décantation sans alimentation ni aération sont affamés et donc vont capter la pollution. Ce processus, appelé accumulation, ca favoriser le développement des bactéries filamenteuses et les phénomènes de bulking. Les conditions sont réunies pour une désulfuration et réduction de la matière organique par oxydation des ions sulfure et une libération de CO_2 et de SO_4^{2-}. Au cours des 12 h suivantes, l'aération est intense car la majeure partie de la pollution organique a été traitée. Il se produit donc un phénomène de minéralisation des boues, ce qui réduit fortement la quantité produite. L'âge des boues dans le réacteur étant élevé et toutes les conditions sont réunies pour favoriser la croissance des bactéries qui vont converti les ions sulfures en sulfates.

Le traitement de la pollution carbonée, de l'azote, de sulfure et la stabilisation des boues se réalisent donc dans un seul et unique réacteur.

Pour notre cas, le réacteur est composé d'un ballon en pyrex d'une capacité de 4 litres, des tubes en plastique qui sont insérés dans le réacteur et qui sont raccordés à des pompes prériстaltiques (Master flex 7554-952/5) pour maintenir l'air, l'alimentation et le soutirage de l'effluent. Un compresseur de type TUBAB Turkey FH 255-20500 a été utilisé pour diffuser l'air dans le réacteur avec un débit d'un litre par minute. Quant au système d'agitation du réacteur, il est de type magnétique.

Le réacteur fonctionne par des cycles de 24 h chacun. Chaque cycle est constitué de quatre étapes et chaque étape a une durée déterminée qui est assurée à l'aide des programmateurs (Figure 14) comme suit :

- 2 min : Phase d'alimentation

- 22 h 10 min : Phase d'aération et d'agitation
- 1h 30 : Phase de décantation
- 2 min : Phase de soutirage de l'effluent traité

Le contrôle des différentes phases du fonctionnement du réacteur a été effectué par des programmateurs de types FAROTM-2.

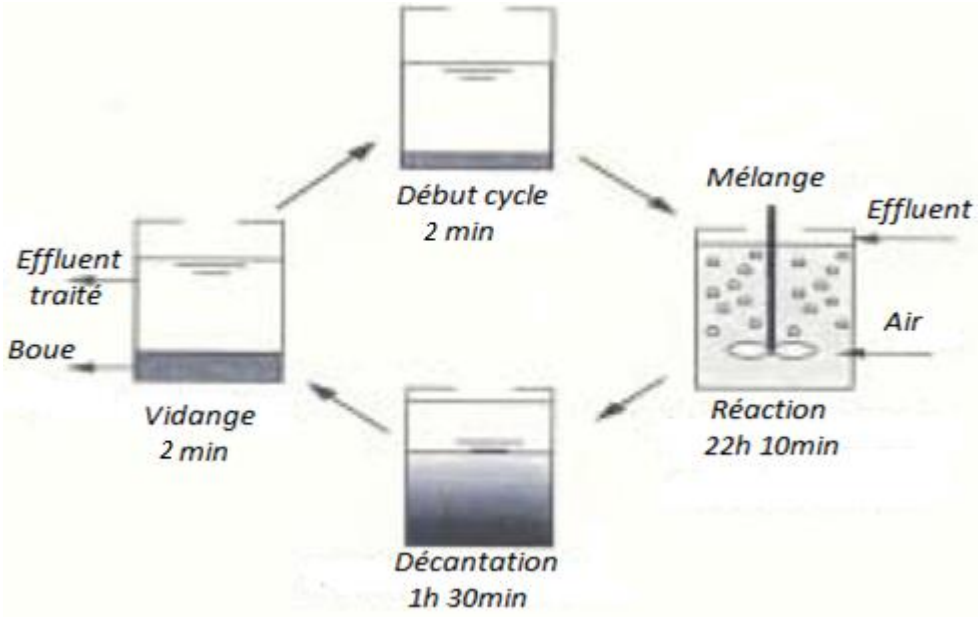


Figure 14 : Principe de fonctionnement du réacteur séquentiel discontinu (SBR)

L'effluent d'épilage-pelanage a été traité par précipitation (A. Omor et al. 2017). Après décantation, le surnageant résultant a été entrainé dans le réacteur SBR avec un volume d'alimentation bien déterminé pour qu'il soit traité par les boues activées.

Le bioréacteur est réparti de la façon suivante (figure 14) :

- 1/6 du volume utile du réacteur est rempli par la boue activée de provenance la station d'épuration des eaux usées de la ville de Fès (STEP).
- Le volume de l'effluent traité ou soutiré est de 200 mL (Ce débit a été calculé selon la charge volumique traitée qui est de 1.5 kg de DCO/m^3 /J).
- La liqueur mixte (2.2 L) pour compléter le volume utile du réacteur, composé de l'eau et des particules qui ne se décante pas.

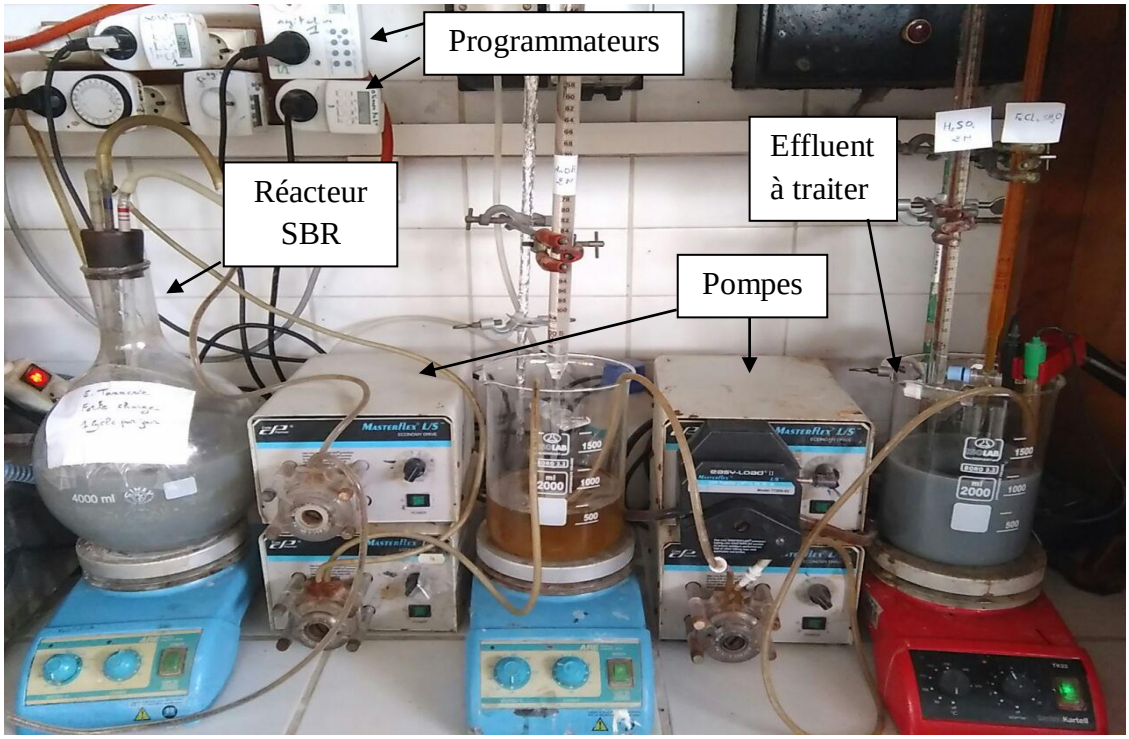


Figure 15 : Réacteur séquentiel discontinu (SBR) couplé au traitement physico-chimique

Pour obtenir un taux de traitement satisfaisant au cours du fonctionnement de notre réacteur, certains paramètres ont été contrôlés et notamment les Matières en Suspension (MES) (boues activés). La norme exige que les MES doivent être entre 3 et 6 g/L, sinon on doit procéder à un soutirage des boues.

Le deuxième paramètre est l'Indice des boues (IB), ce paramètre nous donne une idée sur la dispersion et le manque des bactéries filamenteuses ou le problème de foisonnement.

Les matières en suspension (MES) et l'indice des boues (IB) sont mesurés selon les méthodes expérimentales décrites par Rodier (Rodier, Bernard, et al. 2009). De ce fait, l'aération est contrôlée par le suivi de l'oxygène dissous qui est mesuré par un oxymètre de type WTW OXI 315i. Pour une bonne aération, ce paramètre doit être supérieur à 4 mg/L ; ce qui nous a défini l'âge des boues à 30 jours avec lequel nous devons travailler.

Afin de déterminer les taux d'abattement de la DCO et des ions sulfures, nous avons effectué des analyses de ces derniers avant et après le traitement chimique ainsi que le traitement biologique. Le dosage de ces paramètres a été effectué selon les normes Rodier.

VI. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons décrit les matériels et les méthodes que nous avons appliqué pour :

- Identifier les unités opératoires les plus polluantes et définir le nombre et les points de prélèvement des échantillons d'effluents ainsi que la méthode et la fréquence d'échantillonnage des deux tanneries moderne et artisanale après avoir établi un diagnostic sur leurs activités.
- Prélever les échantillons, les conserver et les caractériser ;
- Traiter les effluents des deux tanneries par précipitation et par couplage de cette dernière avec le réacteur séquentiel discontinu (SBR) ;
- Caractériser les résidus de traitement.

Chapitre II : Caractérisation des effluents des tanneries moderne et artisanale

I. Introduction

Ce chapitre présente les résultats, d'une part de l'évaluation de la charge polluante des eaux usées des différentes unités opératoires de traitement des peaux des bovins pour leur transformation en cuir dans deux types de tannerie, moderne et artisanale, par mesure des paramètres physico-chimique et bactériologique, et d'autre part, ceux du suivi spatio-temporel des paramètres les plus polluants : les ions sulfure et la charge organique non biodégradable, evaluée par le dosage de la demande chimique en oxygène, des unités estimées les plus chargées.

II. Caractérisation des effluents des tanneries étudiées

II.1. Tannerie moderne

Les résultats de la caractérisation physico-chimique et bactériologique des eaux usées des différentes unités opératoires de la tannerie étudiée sont répertoriés dans les figures 16 à 25 et dans les tableaux 17 et 18.

Tableau 17 : Caractérisation bactériologique des effluents de la tannerie moderne.

Paramètre (UFC/mL) / Effluents	Coliformes fécaux (CF)	Coliformes totaux (CT)	Streptocoques fécaux (SF).	FMAT	Staphylocoques
R1	0	0	0	300	0
R2	0	0	0	0	0
R3	0	0	0	100	0
R4	0	0	0	600	0

Le dépouillement des résultats des différentes figures et tableaux montre que les paramètres analysés varient d'une façon importante d'une étape de production à l'autre et varient moins au sein de la même étape. Toutes les eaux usées des différentes unités étudiées sont d'une température comprise entre 24 et 27 °C et ne portent pas une charge d'origine fécale due à la présence des sels dans ces rejets, mais une charge microbienne FMAT (Flore Mésophile Aérobie Totale) de 300 UFC/mL pour les eaux usées de l'unité de pelanage, de 100 UFC/mL pour les points de prélèvement R3 correspondant aux eaux usées de l'unité de déchaulage-confitage et de 700 UFC/mL pour le rejet total RT (Tableau 17). Ceci s'explique par la présence des matières biogéniques des peaux (poils, lipides, proteines,…).

Les rejets de l'unité d'épilage-pelanage et rinçage se caractérisent par une forte alcalinité et celles des autres unités sont faiblement alcalines (figure 16). Les valeurs obtenues sont comparables à celles trouvées dans les travaux antécédents sur les eaux usées de tannerie qui présentent un pH faiblement basique (Cooman et al. 2003; Hamsatou 2005; Sawadogo et al. 2012; Manjushree Chowdhury et al. 2013).

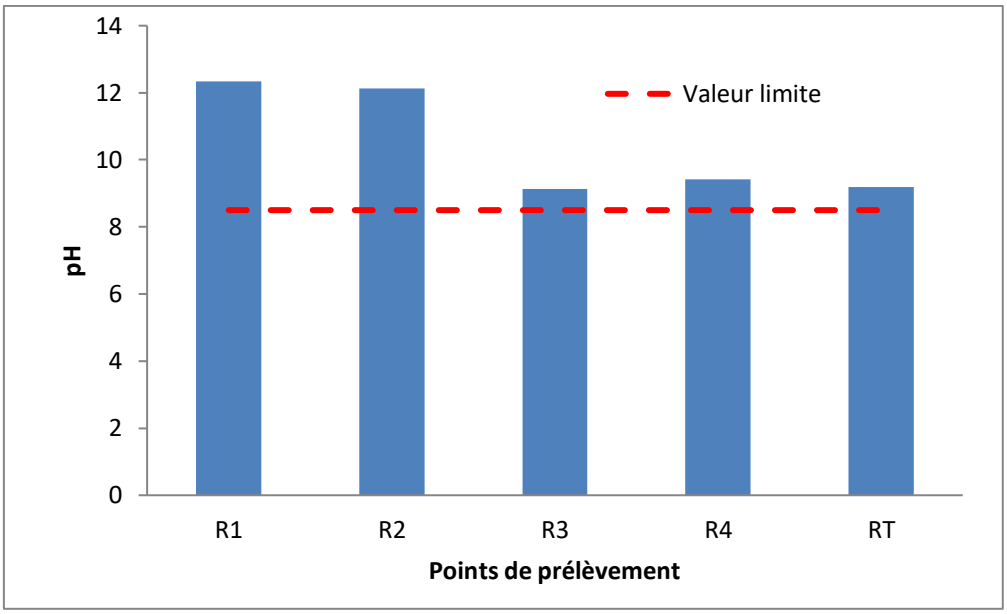


Figure 16 : pH des eaux usées des unités opératoires étudiées de la tannerie moderne.

Quant à la conductivité, elle varie entre 10 et 30ms/cm dépassant largement les normes Marocaines (B.O, 2013). Les plus grandes valeurs sont enregistrées pour les effluents des unités d'épilage-pelanage (R1) et déchaulage confitage (R3) (figure 17). Ce qui témoigne l'utilisation importante de sels durant le processus de tannage prouvée par la présence des ions sulfate avec des tenneurs elevées, notamment dans les rejets des unités de déchaulage confitage (R3), tannage (R4) et dans les rejets finaux (RT) (figure 18) qui dépassent aussi les normes à l'exception du 2 ème point de prélèvement de l'unité de rinçage (R2) (figure 18). Ces fortes charges sont aussi dues à l'utilisation des agents de déchaulage à base d'acides fort pour neutraliser la chaux ou la soude une fois que les poils et les chairs adhérant à la peau sont éliminés. Ceci permet ainsi de neutraliser la peau et de lixivier les sels qu'elle contient en sels solubles dans l'eau selon les réactions suivantes :

$$Al_2(SO_4)_3 + 6\,NaCl \rightarrow 2AlCl_3 + 3Na_2SO_4$$

$$H_2SO_4 + 2\,NaOH \rightarrow Na_2SO_4 + H_2O$$

Par ailleurs, les ions sulfate en milieu acide ou un milieu pauvre en oxygène mènent à la formation de sulfure d'hydrogène. Des flux importants ont été enregistrés au niveau de tous les effluents (figure 25) dépassant de loin les normes de rejet des eaux usées dans les eaux de surface (B.O, 2013).

En milieu pauvre en oxygène, milieu presque neutre :

$$SO_4^{2-} + 8H^+ + 8e^- \leftrightarrow S^{2-} + 4H_2O$$

$$S^{2-} + H_2O \leftrightarrow H_2S + \frac{1}{2}O_2 + 2e^-$$

En milieu basique :

$$S^{2-} + H_2O \leftrightarrow HS^- + OH^-$$

$$HS^- + H_2O \leftrightarrow H_2S + OH^-$$

Pour les effluents du rejet final (RT), elles sont très riches en sulfate de chrome non absorbés par le cuir (30 à 50%). Les mêmes résultats ont été trouvés par (Galiana-Aleixandre et al. 2005; Fahim et al. 2006; Sahu et al. 2009; Galiana-Aleixandre et al. 2011).

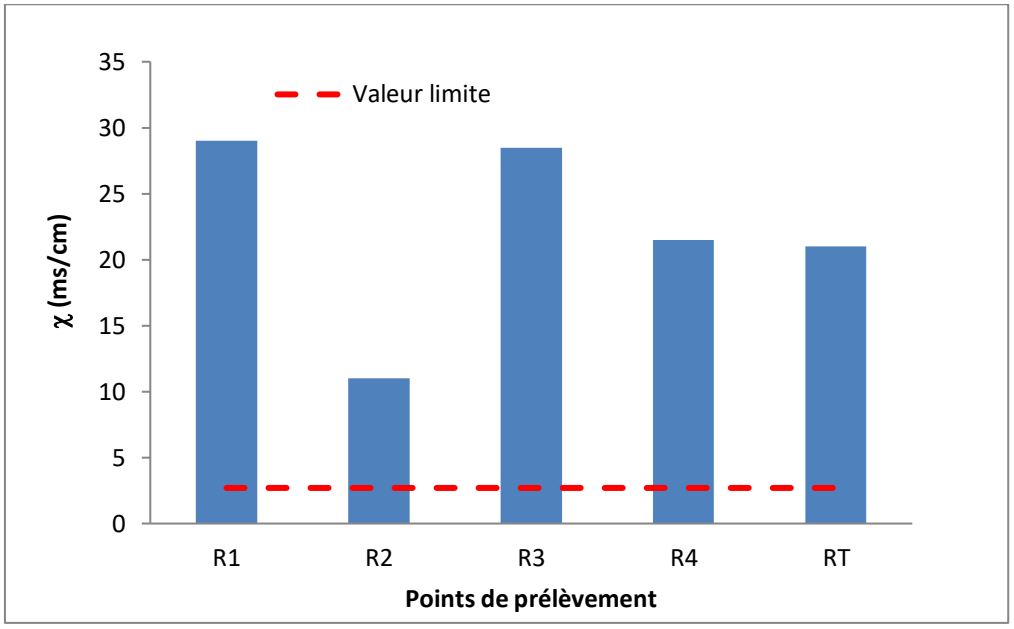


Figure 17 : Conductivité des effluents de la tannerie moderne

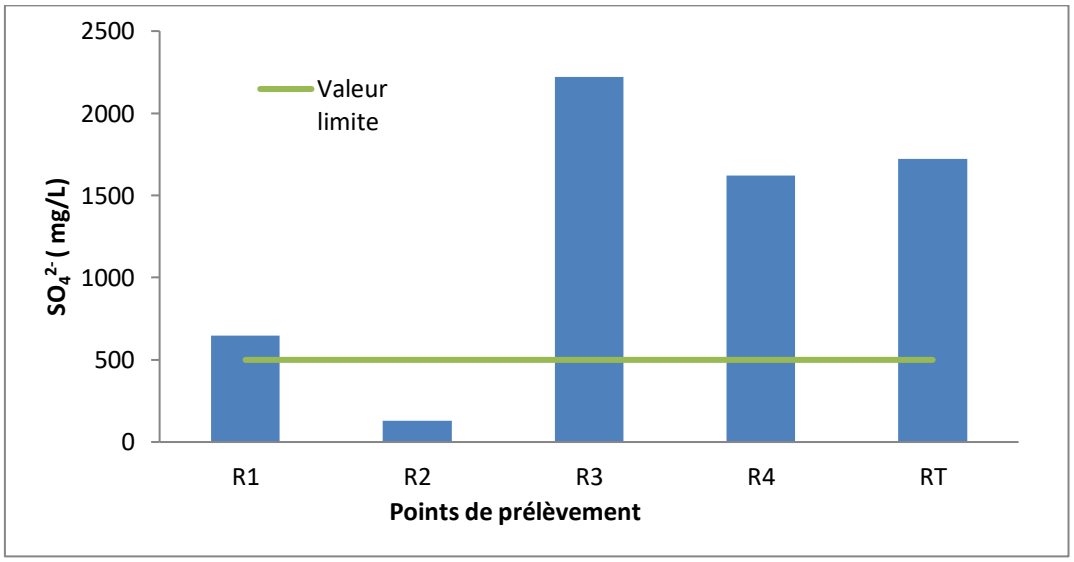


Figure 18 : Ions sulfate des effluents étudiés de la tannerie moderne

Pour les matières en suspension, elles avoisinent 5000 mg.L^{-1} pour les eaux usées de l'unité d'épilage-pelanage (R1) et pour les eaux des autres unités à l'exception de celles du rejet final qui sont presque 10 fois supérieures (figure 19). Cette charge semble être due à l'élimination des produits de conservation (sels et les acides) et des souillures (crottes, terre).

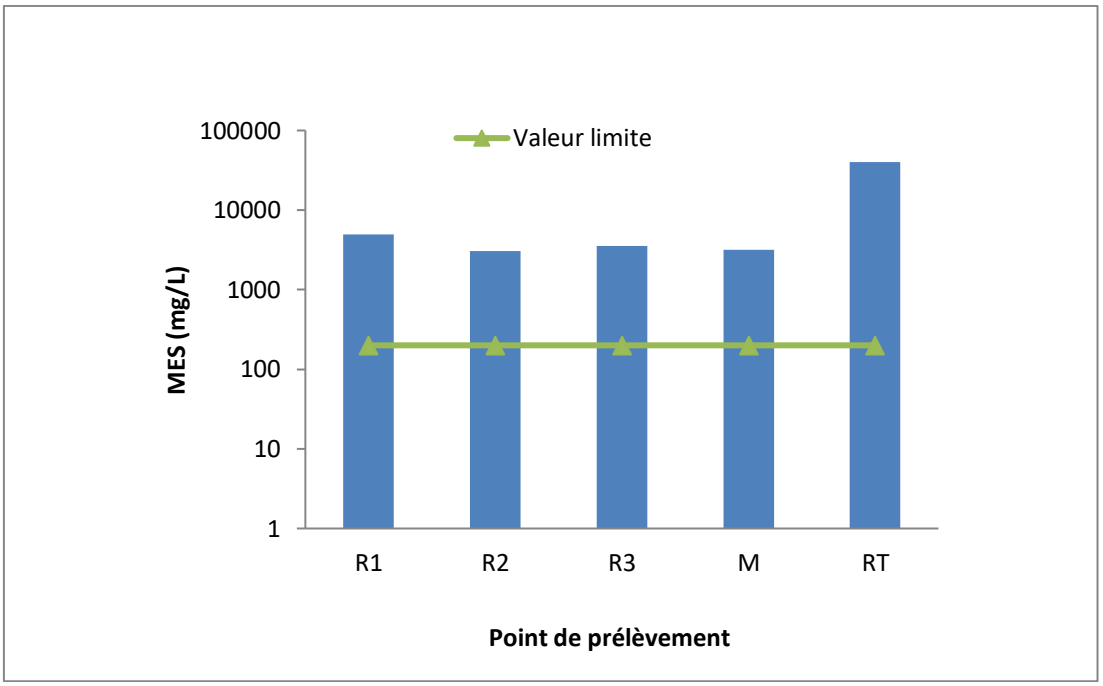


Figure 19 : Matières en suspension des effluents de la tannerie moderne

L'examen de la charge azotée (figure 20) révèle que les valeurs les plus élevées sont enregistrées pour les effluents des unités d'épilage-pelanage et du rejet final en termes des nitrites et ammonium et pour les effluents de l'opération de tannage en termes des nitrates et nitrites (figure 20). Ces résultats concordent ceux des travaux antérieurs (Vidal et al. 2004; Fahim et al. 2006; Sahu et al. 2009; Sawadogo et al. 2012).

La majorité ont expliqué ces charges par les fortes concentrations de ces eaux en protéines constituant l'épiderme et les poils et des sels utilisés à base d'ammonium qui s'oxyde en nitrite puis en nitrate en milieu neutre selon les réactions suivantes :

$$NH_4^+ \xrightarrow{O_2} NO_2^-$$

$$NH_2^- \xrightarrow{O_2} NO_3^-$$

En effet, la présence de la matière organique et des bactéries dans ces effluents les dénitrifie en transformant les nitrates en azote moléculaire comme le montre l'équation ci-dessous :

Matière organique + bactéries --------→ $N_2 + H_2O + CO_2$

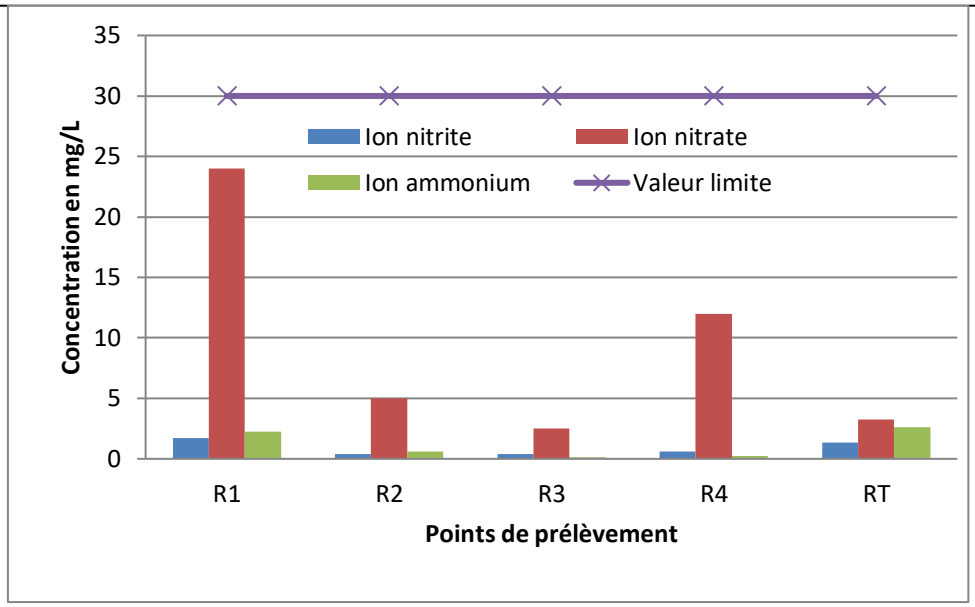


Figure 20 : Charge azotée des effluents de la tannerie moderne

Concernant la charge phosphatée (figure 21), elle est inférieure aux normes marocaines des rejets dans le milieu récepteur pour les effluents de tous les points de prélèvement (B.O, 2013). En milieu très basique les orthophosphates se trouvent majoritairement sous forme de PO_4^{3-}, cas des effluents des unités d'épilage-pelanage et pour les autres effluents, le phosphore est sous la forme de HPO_4^{2-} qui tamponne le milieu.

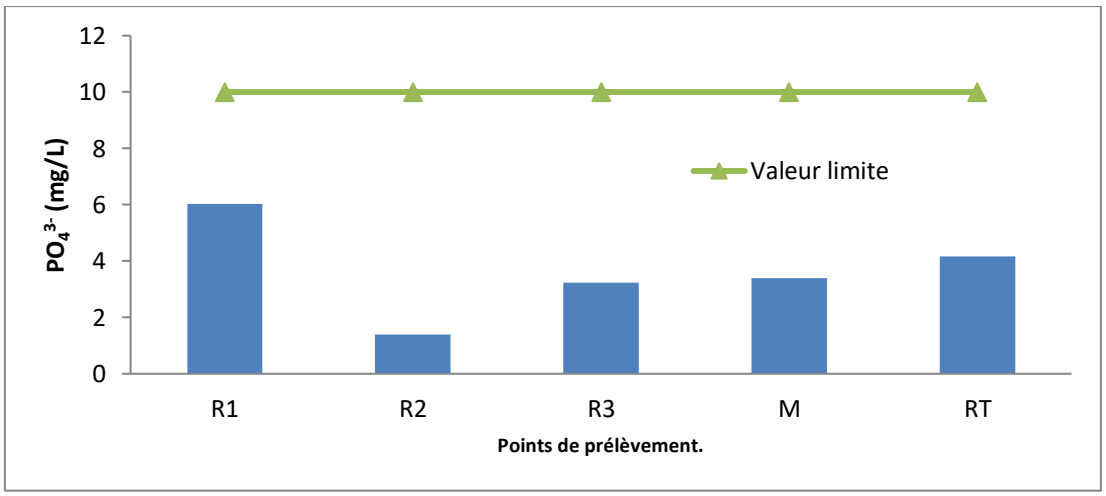


Figure 21 : Ions orthophosphate des effluents de la tannerie moderne

Quant à la charge organique, évaluée par mesure de la demande chimique en oxygène (DCO) et la demande biologique en oxygène (DBO_5) (figures 22 à 24), elle est non biodégradable pour les effluents de toutes les unités opératoires étudiés et pour le rejet final, elle dépasse largement la norme Marocaine de rejet des eaux usées dans le milieu récepteur (B.O, 2013) de 100 fois pour la DCO et de 50 fois pour la DBO_5. Cette charge élevée est due principalement aux matières biogéniques des peaux et aux produits chimiques organiques utilisés

(Bicarbonate de sodium, acide formique et des sels). Les résultats ainsi obtenus sont comparables à ceux de plusieurs chercheurs (Sundarapandiyan et al. 2010 et Mendoza-Roca et al. 2010).

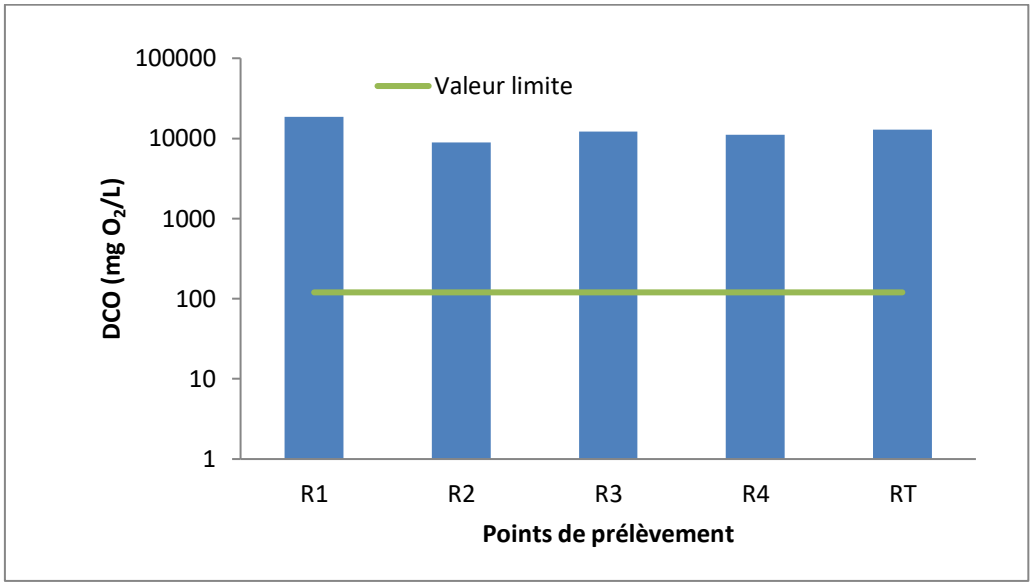


Figure 22 : Demande chimique (DCO) des effluents étudiés de la tannerie moderne

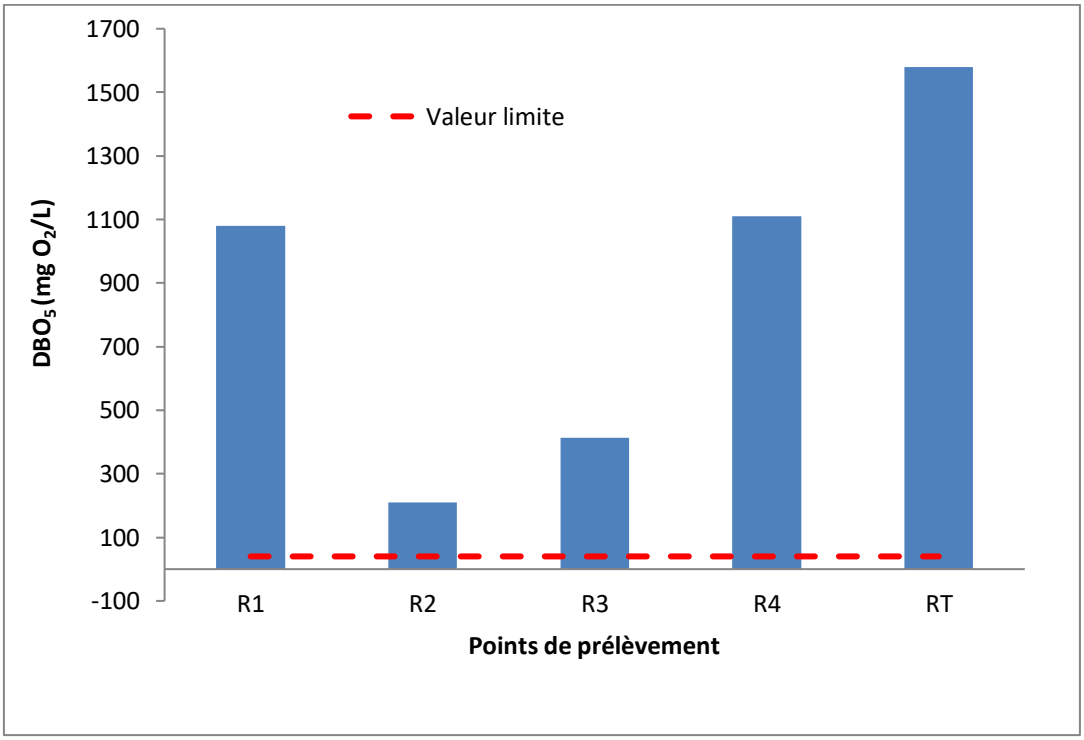


Figure 23 : Demande biologique en oxygène (DBO_5) des effluents de la tannerie moderne

Pour la charge en ions sulfure, les effluents des unités d'épilage pelanage (R1), de l'unité de tannage (R4) et du rejet final (RT) présentent la charge la plus élevée qui avoisine respectivement 1600 et 600 $mg.L^{-1}$ (figure 25) ; due principalement à l'utilisation des sels à base de sulfate et des sulfure de sodium. En outre, les sulfates peuvent se réduire en ions

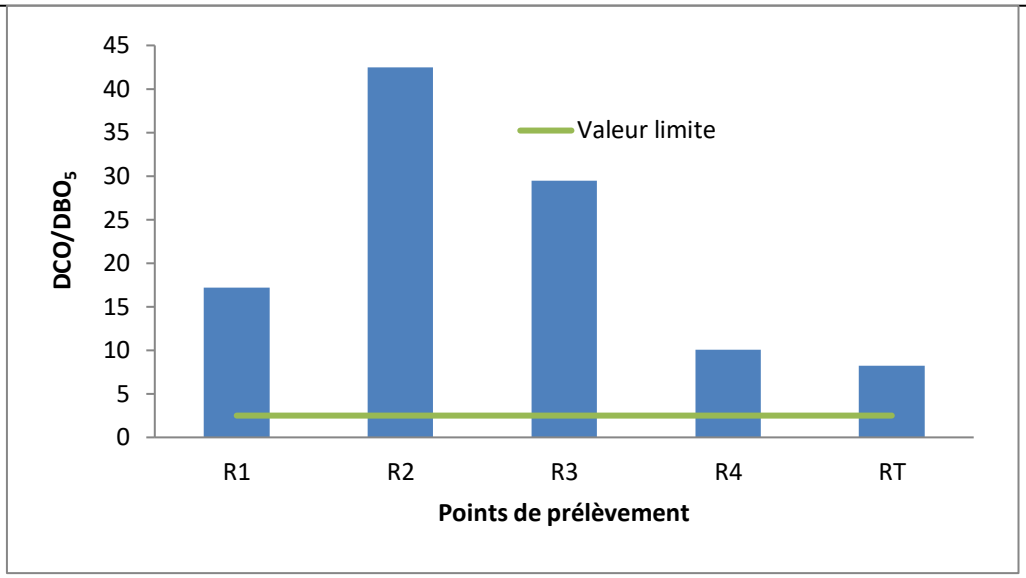


Figure 24 : Ration DCO/DBO des effluents de la tannerie moderne

sulfure d'hydrogène en milieu basique par des bactéries sulfatoréductrices suite à la réaction ci-dessous :

$$SO_4^{2-} + 8\ e^- + 9H^+ \text{----}\rightarrow HS^- + 4\ H_2O$$

Ce qui enrichira le milieu en cet ion HS^-.

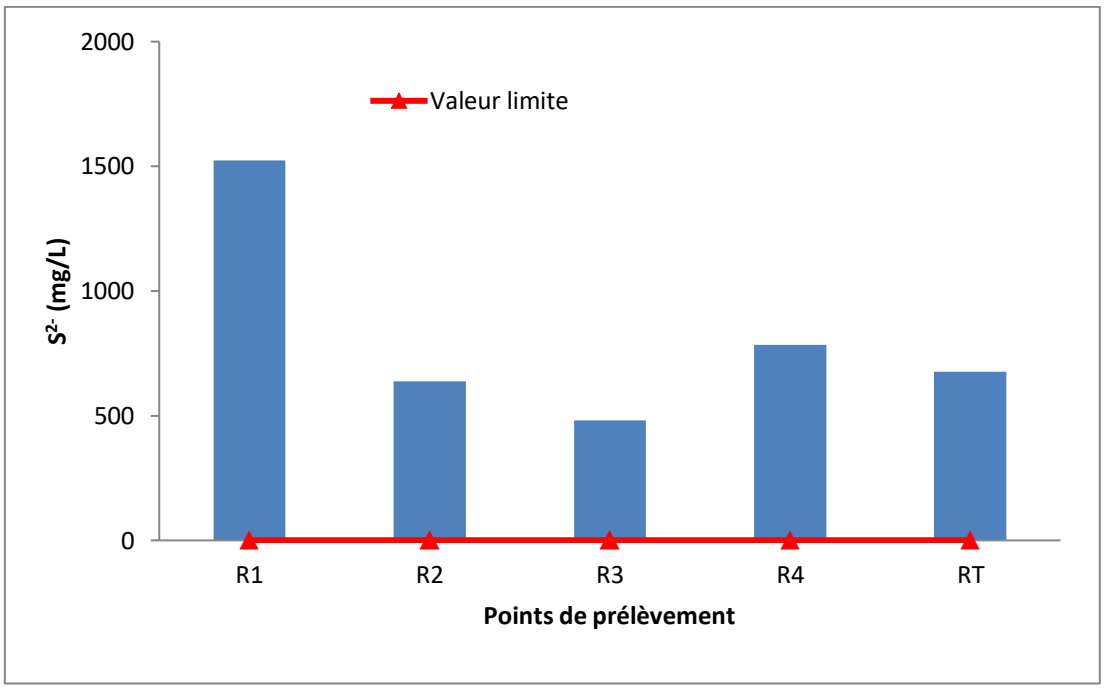


Figure 25 : Ions sulfure des effluents étudiés dans la tannerie moderne.

Les rejets de l'unité R1 sont alcalins ; ce qui prouve la présence du soufre sous formr d'ions hydrosulfure HS^- d'après le diagramme de prédominance et de pourbaix (Pourbaix. M, 1952). Les résultats ainsi obtenus corroborent ceux trouvés par Vidal et al. 2004 et Sundarapandiyan et al. 2010.

Outre la présence des ions hydrosulfure, d'autres espèces soufrées et/ou des thiosulfates, des polythionates, des polysulfures et du soufre élémentaire dissous pourraient exister en fonction de la température, de la quantité d'oxygène et du pH. L'oxydation de ces ions pourrait s'effectuer selon le bilan réactionnel suivant pour former des polysulfures :

$$2HS^- + O_2 \rightarrow \frac{1}{4}S_8 + 2OH^-$$

$$HS^- + \frac{(n-1)}{8}S_8 \rightarrow S_n^{2-} + H^+$$

$$2S_n^{2-} + O_2 + H_2O \rightarrow S_2O_3^{2-} + 2S_{n-1}^{2-} + H^+$$

$$2HS^- + 2O_2 \rightarrow S_2O_3^{2-} + H_2O$$

$$nHS^- + \frac{(n+5)}{2}O_2 + (n-2)H^+ \rightarrow S_NO_6^{2-} + (n-1)H_2O$$

Ainsi, nous constatons que les réactions entre les espèces soufre-oxygène dans ce genre d'effluents sont très complexes et pourraient conduire à des réactions à la fois d'oxydation et de réduction de ces espèces telles que les réactions de formation et d'hydrolyse du dioxyde de soufre, les réactions de substitution nucléophiles et des réactions de dismutation.

Onze éléments métalliques ont été analysés par ICP. Le tableau 18 représente les différents éléments métalliques (EM) analysés durant cette caractérisation, susceptibles d'être présents dans les effluents des différentes unités.

Tableau 18 : Eléments métalliques caractérisant les effluents de la tannerie moderne

Eléments métalliques	**Points de prélèvements**					**Norme (mg/L)**
	R1	**R2**	**R3**	**R4**	**RT**	
Ba (mg.L^{-1})	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	0.5
Cd (mg.L^{-1})	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	0.2
Cr (mg.L^{-1})	< 0.01	< 0.01	< 0.01	**1528,9**	**142,3**	0.5
Mn (mg.L^{-1})	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	1
Mo (mg.L^{-1})	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	5
Na (mg.L^{-1})	**5428,98**	**4876,34**	**4606,11**	**5879,21**	**3417,8**	---------
Ni (mg.L^{-1})	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	5
Ca (mg.L^{-1})	**866,99**	**4475,48**	**728,42**	**356,20**	**427,15**	---------
Pb (mg.L^{-1})	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	1
Zn (mg.L^{-1})	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	5
As (mg.L^{-1})	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	0.05

Le dépouillement des résultats révèle une concentration élevée en chrome de 1528.9 et 142.3 mg.L^{-1} dans les rejets de tannage (R4) et rejet total (RT) respectivement. La

concentration de sodium (Na) dans tous les rejets de la tannerie est très élevée. Elle est comprise entre 3417.8 et 5879.21 $mg.L^{-1}$.

De plus, les effluents des rejets d'épilage-pelanage (R1) et de rinçage (R2) portent une charge élevées en Calcium (Ca) avec une valeur de 866.99 et 4475.48 $mg.L^{-1}$ respectivement. Les concentrations élevées en Cr, Na et Ca sont dus à l'utilisation du chrome, des sels de sodium et de la chaux durant le processus de la transformation de la peau en cuir.

L'existence de ces métaux dans les effluents où il y a présence de l'oxygène et des ions sulfure ou hydrogénosulfure pourraient réagir entre eux en jouant fort probablement le rôle de catalyseur selon les réactions suivantes :

Pour les ions calcium :

$$Ca^{2+} + HS^- \rightarrow Ca(HS)^+$$

ou

$$Ca(HS)^+ + O_2 \rightarrow Ca^{2+} + S^* + HO_2^-$$

$$HO_2^- + HS^- \rightarrow 2OH^- + S^*$$

Les radicaux S^* et HS^* libres ainsi formés, suite aux deux mécanismes suggérés pourraient autoxyder les métaux, les ions hydrogénosulfure et les complexes formés.

Pour les ions sodium, ils sont des ions indifférents. Toutefois en milieu basique et en présence de l'oxygène, nous pourrions avoir la réaction suivante :

$$2Na^+ + 2HO^- + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow Na_2O_2 + H_2O$$

Quant au CrVI, il pourrait exister sous plusieurs formes oxydes telles que : $Cr_2O_7^{2-}$, $HCrO_4^-$, $Cr_2O_2^-$, CrO_2^- pour des milieux basiques et des conditions redox bien déterminées.

Exemples des réactions qui pourraient avoir lieu :

$$HCrO_4^- + HO^- \leftrightarrow CrO_4^{2-} + H_2O$$

Avec l'excès des ions Na^+ présents dans l'effluent, ils pourraient se former des sels de chrome VI ou des complexes

$$CrO_4^{2-} + Na^+ \leftrightarrow Na\,CrO_4^-$$

$$NaCrO_4^- + Na^+ \leftrightarrow Na_2CrO_4$$

$$Na_2CrO_4 + Na^+ \leftrightarrow Na_3CrO_4^+$$

De même pour l'ion bichromate $Cr_2O_7^{2-}$

$$Cr_2O_7^{2-} + Na^+ \leftrightarrow NaCr_2O_7^{2-}$$

$$NaCr_2O_7^{2-} + Na^+ \leftrightarrow Na_2Cr_2O_7$$

$$Na_2Cr_2O_7 + Na^+ \leftrightarrow Na_3Cr_2O_7^+$$

II.2. Tannerie artisanale

Les résultats des paramètres physico-chimiques et bactériologiques au sein de la tannerie artisanale sont schématisés sur les figures 26 à 35.

Les analyses microbiologiques des rejets étudiés montrent l'absence d'une pollution microbiennes et des germes pathogènes (tableau 19).

Tableau 19 : Caractérisation bactériologique des eaux usées des unités opératoires de la tannerie artisanale

Effluents	coliformes fécaux (CF)	coliformes totaux (CT)	streptocoques fécaux (SF).	FMAT	staphylocoques
R1 (UFC/mL)	0	0	0	0	0
R2 (UFC/mL)	0.021	0.0672	0.015	0.1	≈0
R3 (UFC/mL)	≈0	≈0	0.025	0.034	0
R4 (UFC/mL)	0	0	0	0.05	≈0

Ceci pourrait être expliqué par la concentration importante des sels qui inhibent la croissance bactérienne et provoquer une élévation des matières en suspension dans l'effluent.

Les pH des effluents des différentes unités étudiées sont indiqués dans la figure 26. Ils se situent entre 4.33 et 12.88. Les pH les plus bas sont compris entre 4.33 et 4.36 ont été observé pour les fosses des freintes de pigeons (R2), de son (R3) et de tannage (R4), alors que les pH les plus élevés correspondant aux eaux du bain de chaux (R1) et du rejet final (RT).

La valeur élevée du pH est due aux grandes quantités de chaux utilisées lors du déchaulage pour le rejet de bain de chaux (R1) et pour le rejet final (RT) à cause de sulfure de sodium et de la chaux utilisées au cours d'étape d'épilage-pelanage (bain de chaux). Selon blinda (Blinda 2007), des pH entre 5 et 9 permettent un développement normal de la faune et de la flore.

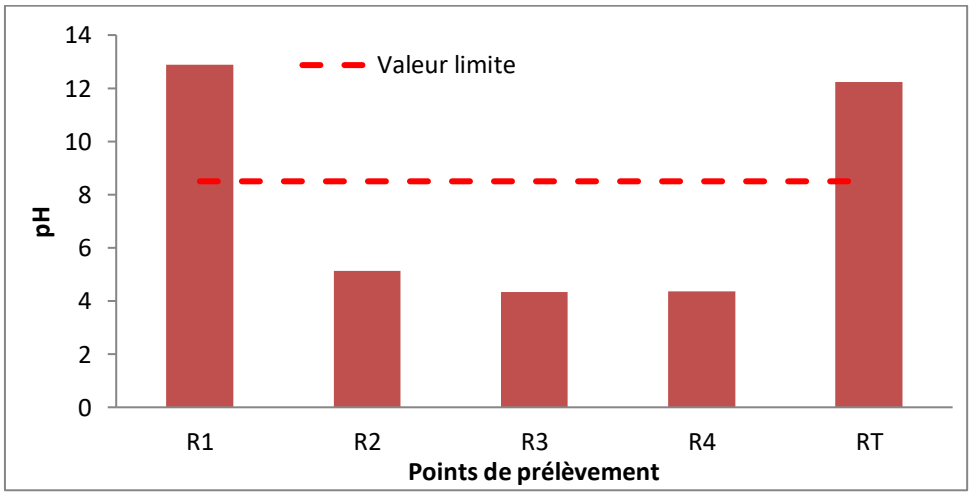


Figure 26 : pH des eaux usées des unités opératoires des effluents de la tannerie artisanale

La figure 27 présente la conductivité des effluents de chaque bassin de traitement de la peau dans la tannerie artisanale et montre qu'elle est comprise entre 4.49 et 22 ms.cm^{-1}.

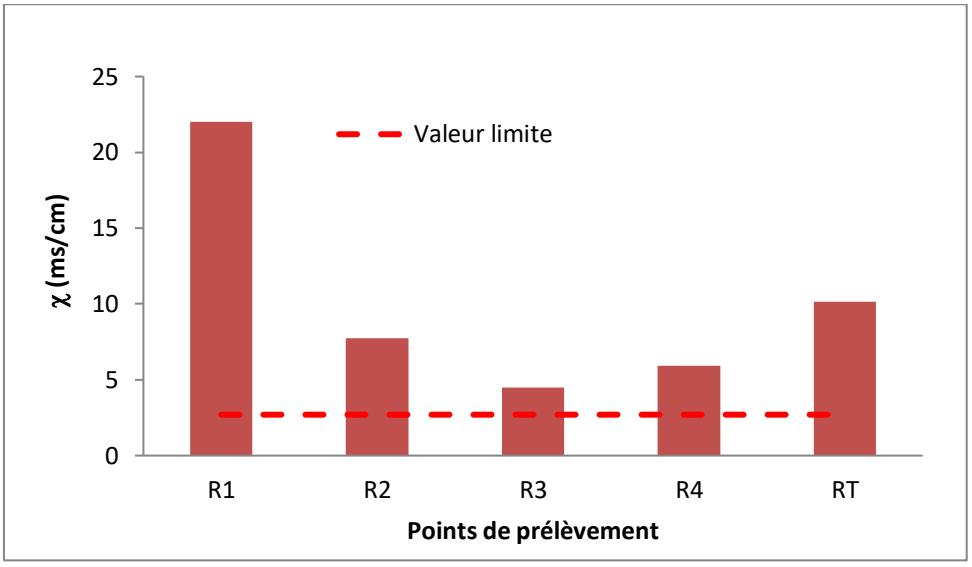


Figure 27 : Conductivité des eaux usées des unités opératoires de la tannerie artisanale

La plus grande valeur est enregistrée au bassin de l'unité d'épilage-pelanage (R1). Cette forte conductivité est essentiellement due à la charge des peaux en sels naturels et aussi en sels de conservation utilisés avant de procéder au tannage et aux produits végétaux employés dont la majorité sont minéraux. Cependant, cette charge est presque la moitié de celle relevée par la tannerie moderne.

L'analyse de l'histogramme de la figure 28, les concentrations de la matière en suspension (MES) varient de 4090 à 11905 mg.L^{-1}. Elles sont supérieures aux normes des rejets des eaux usées dans le milieu récepteur qui sont de 200 mg.L^{-1}. Ces concentrations élevées sont dues principalement aux matières biogéniques des peaux.

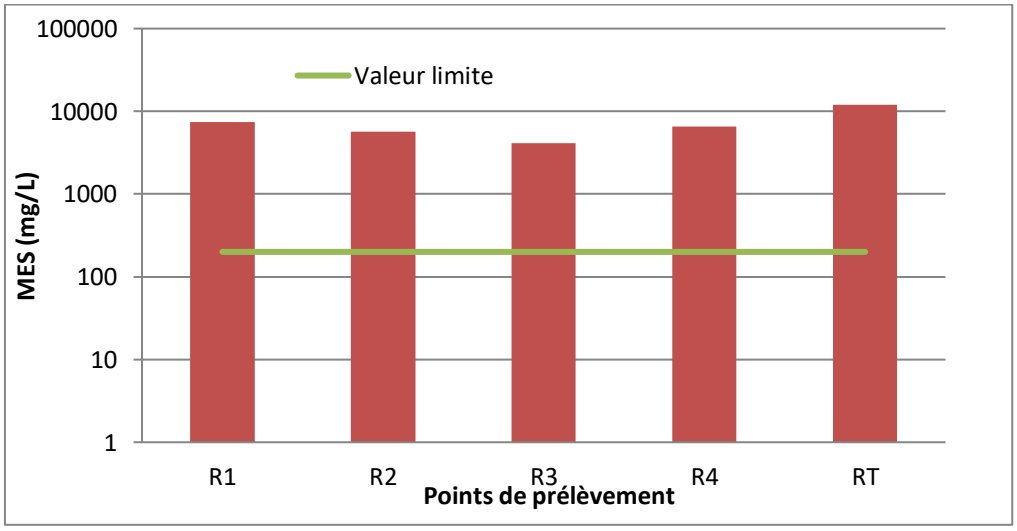


Figure 28 : Matière en suspension des eaux usées des unités opératoires de la tannerie artisanale.

Les figures 29 et 30 montrent les concentrations de la demande chimique et biologique en oxygène (DCO et DBO_5) des quatre étapes de traitement des peaux de bovins. Nous remarquons que ces concentrations sont très grandes et dépassent largement les normes de rejets des eaux usées dans le milieu récepteur.

Les valeurs de la DCO sont plus élevées que celle de la DBO_5 à cause de la présence dans ces bassins des composés chimiques non biodégradables. La demande biologique en oxygène DBO_5 de la phase R2 (fosse des freintes de pigeons) est de 875.25 mg $O_2.L^{-1}$, elle est supérieure à celle des autres étapes. Ceci s'explique par la présence de la matière fécale de pigeon qui est riche en matière organique biodégradable. Le rapport DCO/DBO_5, très supérieur à la valeur normalisée 2.5 (figure 31), enregistre que la charge organique de ces effluents est due à l'abondance de la matière organique provenant des peaux et de la présence des composés organiques et inorganiques dans les fosses notamment mimosa, takaout, son de blé et frientes de pigeon.

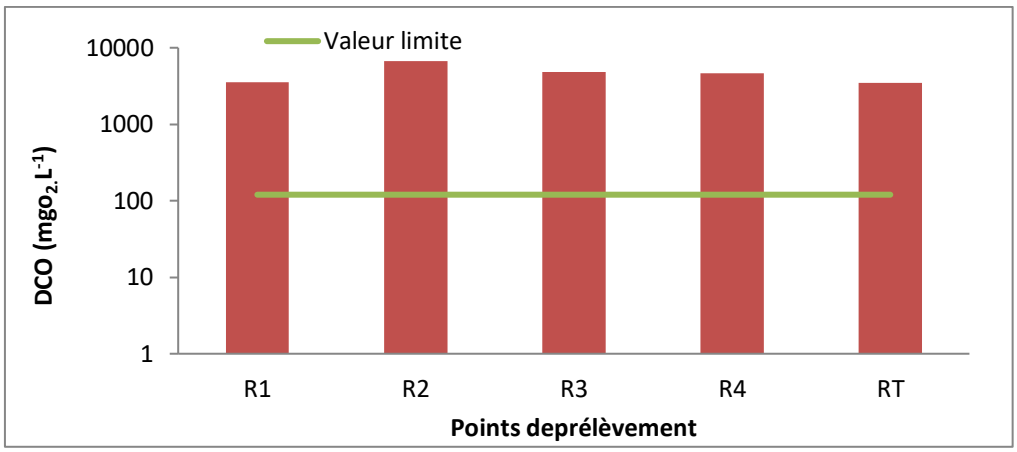


Figure 29 : Demande chimique (DCO) des effluents de la tannerie artisanale

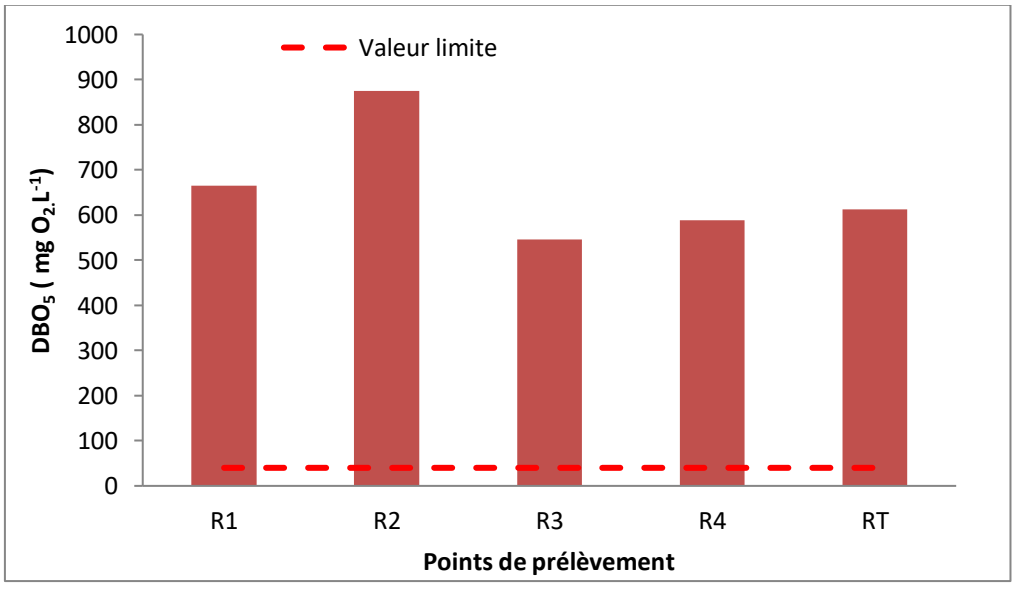


Figure 30 : Demande biologique en oxygène (DBO_5) des effluents de la tannerie artisanale

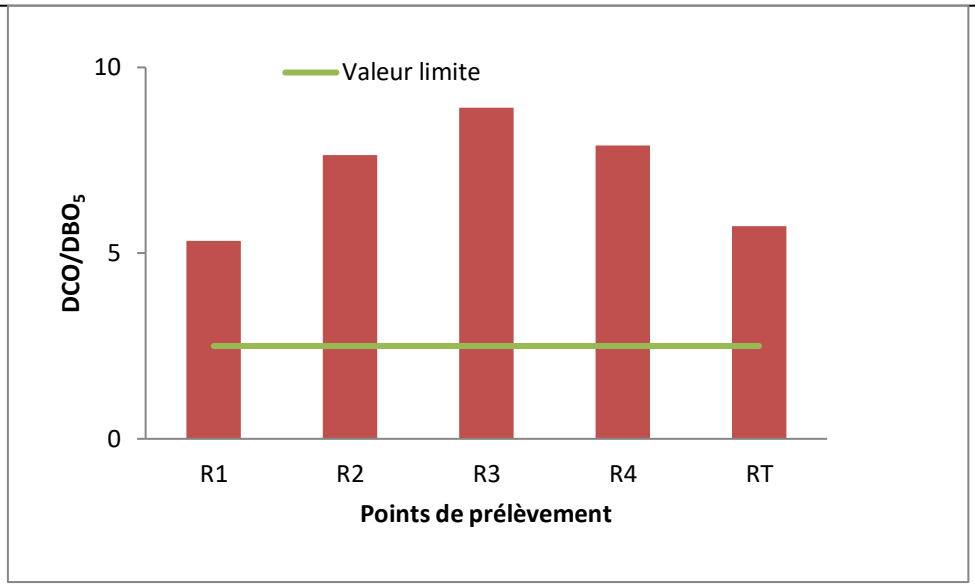


Figure 31 : Rapport DCO/DBO_5 des effluents de la tannerie artisanale

Concernant la charge azotée et phosphatée (figure 32 et 33), elles sont inférieures aux normes marocaines des rejets dans le milieu récepteur pour les effluents de toutes les étapes de traitement des peaux.

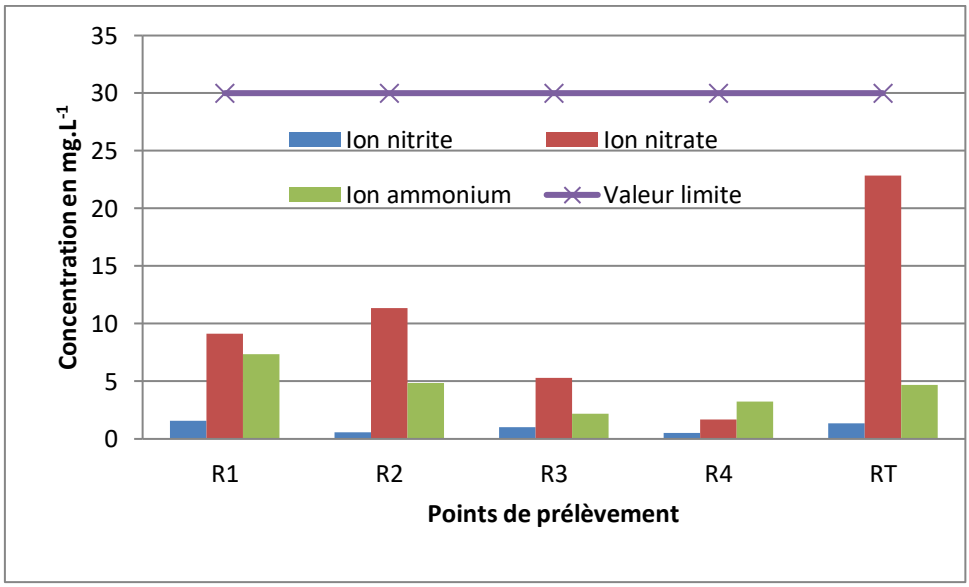


Figure 32 : Charge azotée des effluents de la tannerie artisanale

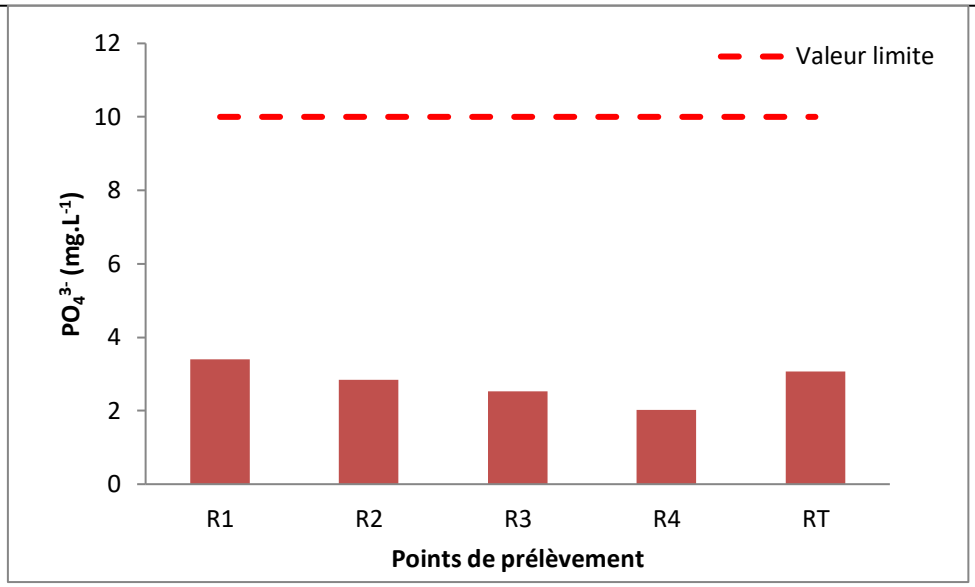


Figure 33 : Ions orthophosphate des effluents de la tannerie artisanale.

La figure 34 montre que la teneur en ions sulfate dépasse légèrement les normes pour toutes les eaux usées des fosses étudiées à l'exception de celles R2 et R3 qui correspondent respectivement à la fosse de freintes de pigeons et la fosse de son. Les charges élevées dans les eaux usées des rejets du bain de chaux (R1), de tannage (R4) et du rejet final (RT) sont dues à l'utilisation de l'acide fort H_2SO_4 pour acidifier les milieux lors des opérations d'épilage-pelanage et de tannage. En comparaison avec les eaux usées du rejet final de la tannerie moderne, cette charge est presque le 1/3 de celle notée pour la tannerie moderne.

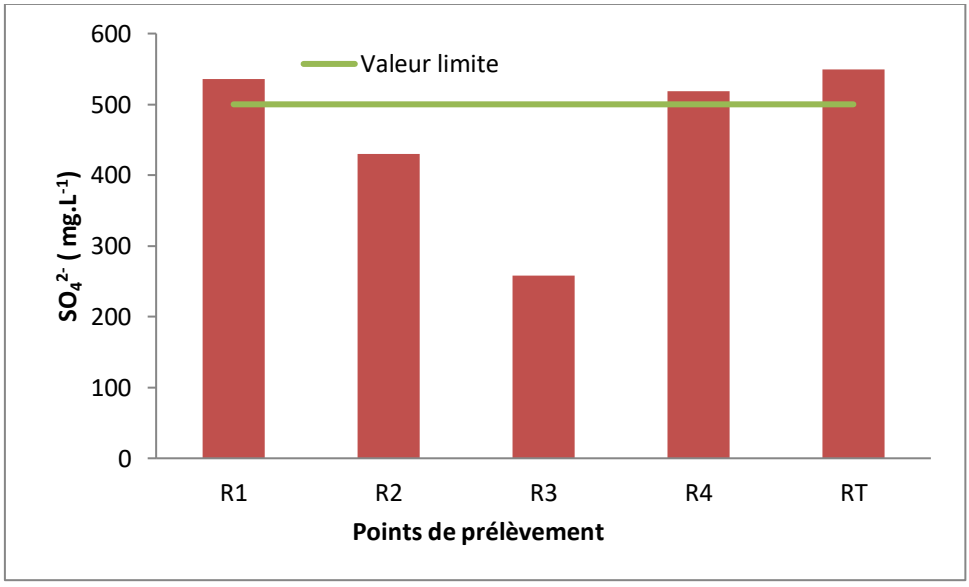


Figure 34 : Ions sulfate des effluents de la tannerie artisanale

Les concentrations trouvées pour les sulfures sont supérieures aux normes, exceptées celles des rejets de tannage (R4) (figure 35) qui ne dépasse pas la norme.

Les sulfures des effluents de la fosse de bain de chaux (R1) et du rejet total (RT) se trouvent sous forme de HS^-, selon le diagramme de prédominance et de Pourbaix du soufre, car les milieux sont basiques.

Cette charge pourrait avoir comme origine aussi la réduction, en plus des sulfures provenant de Na_2S utilisé dans ces fosses, des ions sulfate en HS^- en milieu basique par des bactéries sulfatoréductrices qui pourraient exister à ces pH :

$$SO_4^{2-} + 8e^- + 9H^+ \rightarrow HS^- + 4H_2O$$

La concentration en ces ions dans les rejets de bain de chaux (R1) et de la fosse de son (R3) est presque la moitié de celle obtenue pour la tannerie moderne. Pour les rejets des unités des freintes de pigeons (R2) et de son (R3), le milieu est acide, les ions sulfure se transforment en sulfure d'hydrogène d'après la réaction :

$$SO_4^{2-} + 8e^- + 10H^+ \rightarrow H_2S + 4H_2O$$

Ceci pourrait dégager de mauvaises odeurs et dégrader les conduites d'assainissement par des réactions d'oxydo-réduction selon les réactions suivantes si les conduites sont en fer :

$$Fe + H_2S \rightarrow Fe + H_2S_{absorbé}$$
$$\downarrow$$
$$Fe + H_2S \rightarrow Fe + HS^-_{abs} + H^+_{abs}$$

En fonction de la charge polluante des effluents et de leur dilution en eau, leur pH varie, et nous pourrions avoir deux types de réactions qui se développent suivant les mécanismes ci-dessous :

Mécanisme 1 :

$$Fe + HS^-_{abs} + H^+_{abs} \rightarrow FeHS^-_{abs} + H^+_{abs}$$
$$\Downarrow$$
$$FeHS^-_{abs} + H^+_{abs} \rightarrow FeHS^+_{abs} + H_{abs} + 1e^-$$
$$\Downarrow$$
$$FeHS^+_{abs} + H_{abs} + 1e^- \rightarrow FeS_{abs} + 2H_{abs}$$
$$\Downarrow$$
$$2nFeS_{abs} \rightarrow nFe_2S_2 \rightarrow FeS$$

Mécanisme 2 :

$$Fe + H_2S_{abs} \rightarrow Fe + HS^-_{abs} + H^+_{abs}$$
$$\Downarrow$$
$$Fe + HS^-_{abs} + H^+_{abs} \rightarrow Fe + S^{2-}_{abs} + 2H^+$$
$$\Downarrow$$
$$Fe + S^{2-}_{abs} + 2H^+ \rightarrow FeS_{abs} + H_2$$
$$\Downarrow$$
$$2n\,FeS_{abs} \rightarrow nFe_2S_2 \rightarrow FeS$$

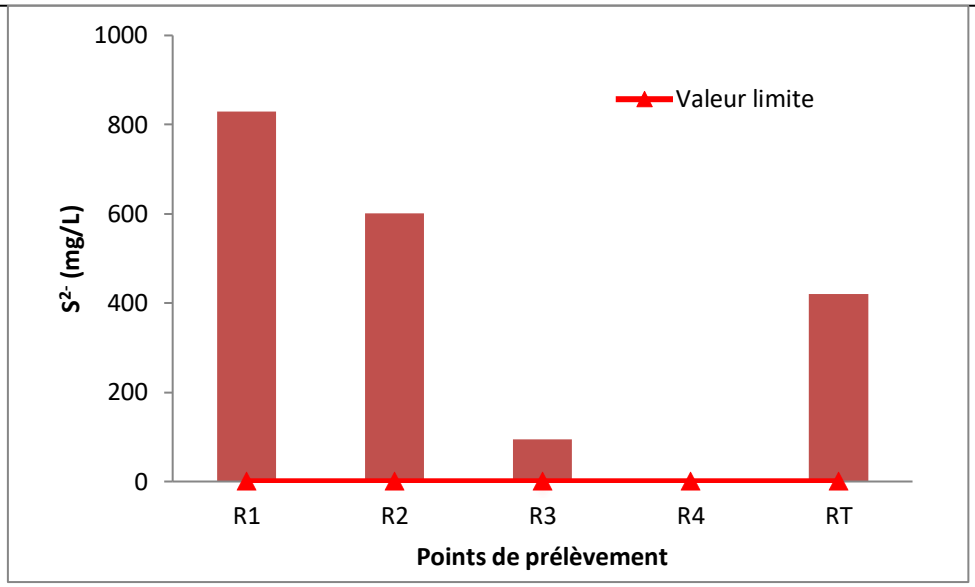


Figure 35 : Ions sulfure des effluents de la tannerie artisanale

Les composés métalliques identifiés par ICP-AES dans les effluents des différentes unités opératoires de la tannerie artisanale sont présentés dans le tableau 20.

Tableau 20 : Eléments métalliques caractérisant les effluents de la tannerie artisanale

Eléments métalliques	**Points de prélèvements**					**Norme (mg/L)**
	R1	R2	R3	R4	RT	
Ba ($mg.L^{-1}$)	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	0.5
Cd ($mg.L^{-1}$)	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	0.2
Cr ($mg.L^{-1}$)	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	0.5
Mn ($mg.L^{-1}$)	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	1
Mo ($mg.L^{-1}$)	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	5
Na ($mg.L^{-1}$)	**548.85**	**328.74**	**227.75**	**567.92**	**181.65**	---------
Ni ($mg.L^{-1}$)	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	5
Ca ($mg.L^{-1}$)	**293.74**	**145.38**	**159.13**	**175.14**	**278.23**	---------
Pb ($mg.L^{-1}$)	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	1
Zn ($mg.L^{-1}$)	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	5
As ($mg.L^{-1}$)	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	0.05

L'analyse des différents résultats montre la présence de sodium et du calcium (tableau 20) due à l'utilisation des sels de sodium et de la chaux dans le processus de traitement des peaux. En outre, les valeurs enregistrées sont dans les normes de rejet des eaux usées dans les cours d'eau. Nous signalons ainsi l'absence du chrome dans ces effluents en comparaison avec ceux de la tannerie moderne.

Les résultats de caractérisation physicochimique et bactériologique des effluents des différentes unités opératoires dénotent que ceux de la tannerie moderne portent une charge globale minérale et organique non biodégradable plus importante que celle de la tannerie artisanale, notamment en DCO et en ions sulfure. Ceci nous a conduit à une étude d'évaluation spatio temporelle de la charge des effluents étudiés en ces paramètres pendant une période d'une année ; du 15/02/2015 au 21/01/2016. Les fréquences de prélèvement étaient à raison d'un prélèvement par mois du mois 2 au mois 10, date de l'Aid El Kebir, à partir duquel les prélèvements étaient de façon hebdomadaire.

III. Suivi spatio-temporel de la charge des effluents des tanneries moderne et artisanale en ions sulfure et en DCO

III.1. Tannerie moderne

Les résultats du suivi spatio-temporel de la charge des effluents de la tannerie moderne en ions sulfure et en matière organique non biodégradable représentés dans les figures 36 et 37, montrent de grandes variations de concentrations de ces deux polluants d'une unité à l'autre et pendant les saisons. La pollution est très intense en ions sulfure et en DCO dans les effluents de l'unité d'épilage-pelanage (R1) surtout dans les trois mois qui suivent la période d'Aid El Kebir et la période estivale où le nombre de fêtes augmente où le tannage de peaux traitées double. Nous notons ainsi que pour toutes les dates, les concentrations en ions sulfure et en DCO les plus faibles dans le rejet d'épilage-pelanage (R1) ont été respectivement de 1740 $mg.L^{-1}$ et 16970 mg $O_2.L^{-1}$. Ces valeurs dépassent largement les normes de rejet des eaux usées dans les cours d'eau (B.O, 2013). Pour le rejet total (RT), la charge polluante en ions sulfure est réduite de plus de la moitié de celle du rejet d'épilage-pelanage (R1) durant tout le suivi. Néanmoins la charge organique n'a été réduit que d'environ 20% au plus. Les rejets de l'unité de rinçage (R2) sont 15 fois moins chargés que rejet total (RT) et 20 fois plus chargés en ions sulfure que rejet de l'unité de déchaulage-confitage (R3) qui sont presque 30 fois plus concentrés que ceux de tannage (R4).

Concernant la matière organique non biodégradable, tous les rejets dépassent la concentration de 9640 mg d'O_2/L relative aux effluents du rejet de tannage (R4). Les valeurs les plus grandes ont été enregistrées pour les effluents des rejets d'épilage-pelanage (R1), de rinçage (R2) et total (RT) qui augmentent entre la 2ème semaine du mois d'octobre et la dernière semaine de l'année 2015. Les charges des rejets de déchaulage-confitage (R3) et de tannage (R4) sont du même ordre de grandeur et évoluent dans le même sens de variation. En effet, la charge organique des rejets d'épilage-pelanage (R1) dépasse celle de rinçage (R2) et total (RT) de presque 10% et 25% respectivement. La charge des effluents des unités de

déchaulage-confitage (R3) et de tannage (R4) est à une concentration de 47% inférieure à celle des effluents de l'unité d'épilage-pelanage (R1).

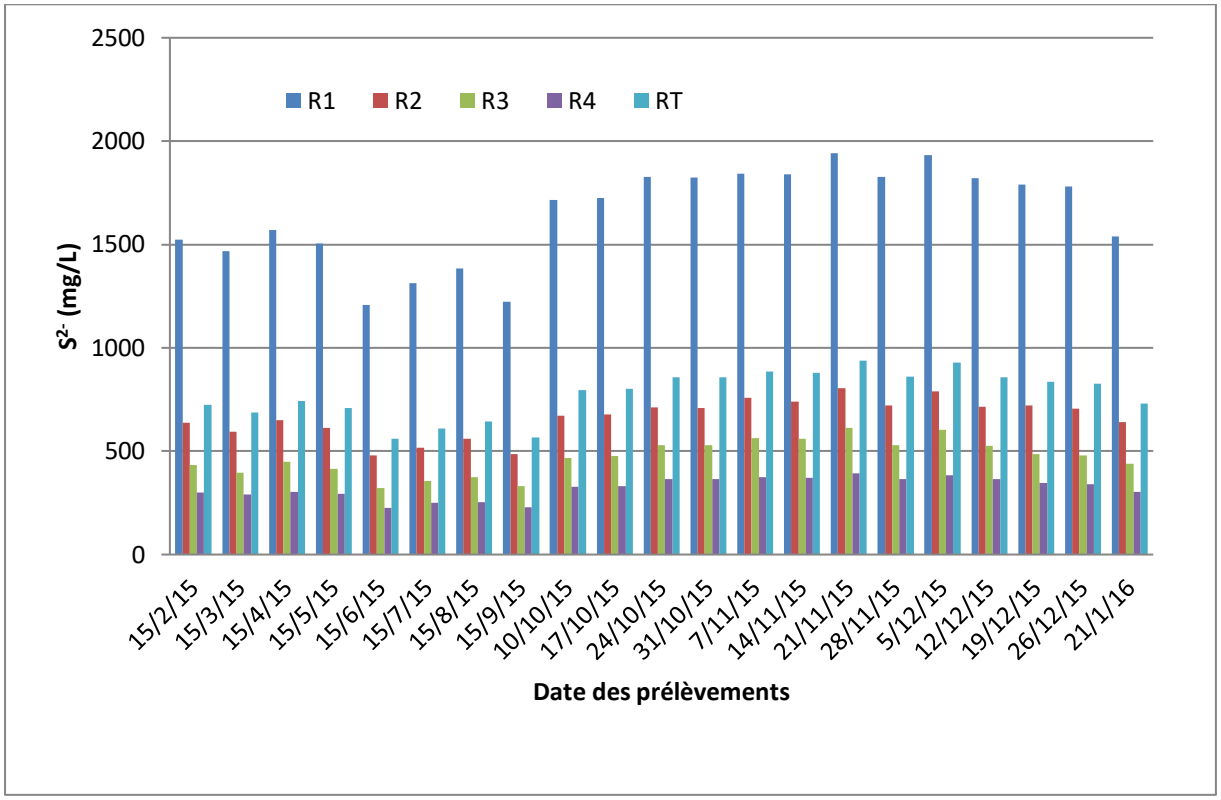


Figure 36 : Suivi spatio-temporel des ions sulfure des effluents de la tannerie moderne

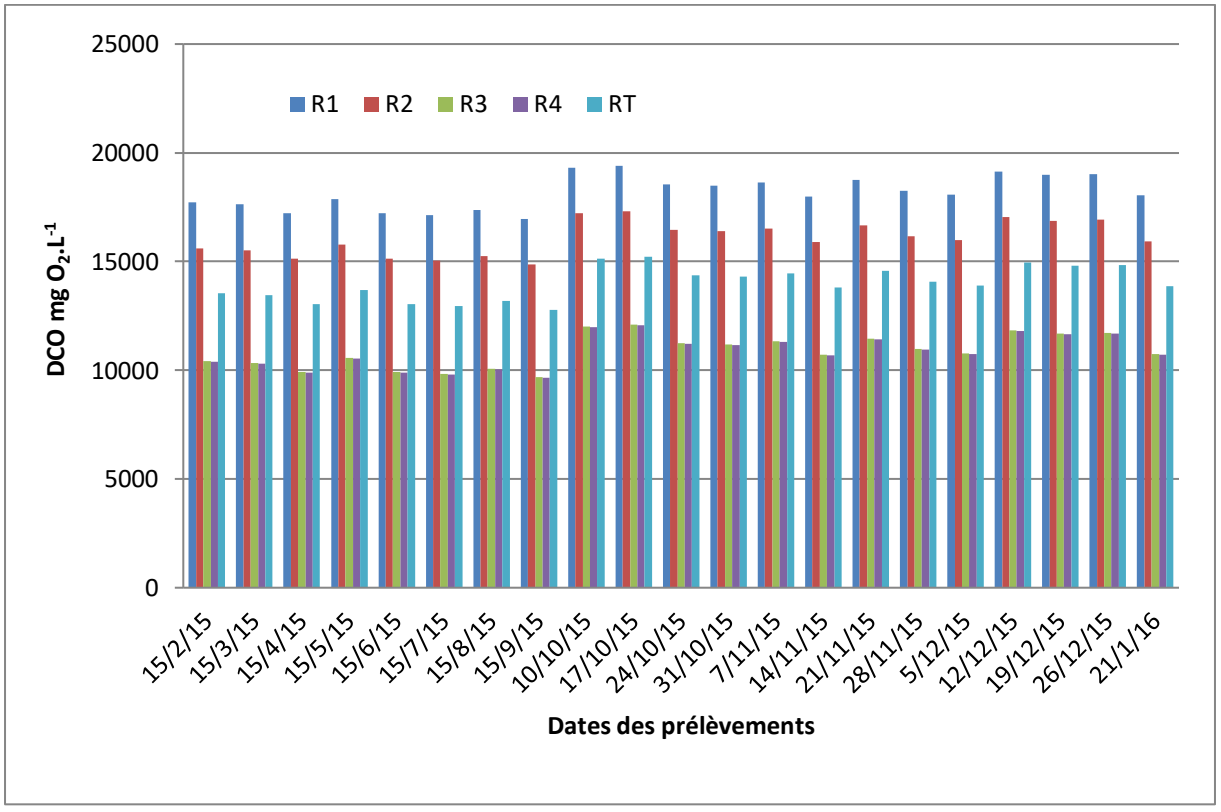


Figure 37 : Suivi spatio-temporel de la DCO des effluents de la tannerie moderne

III.2. Tannerie artisanale

Les résultats des analyses des eaux usées des différentes étapes du processus de la transformation des peaux des bovins dans la tannerie artisanale sont illustrés dans les figures 38 et 39. Le dépouillement des histogrammes indique le même sens d'évolution en fonction

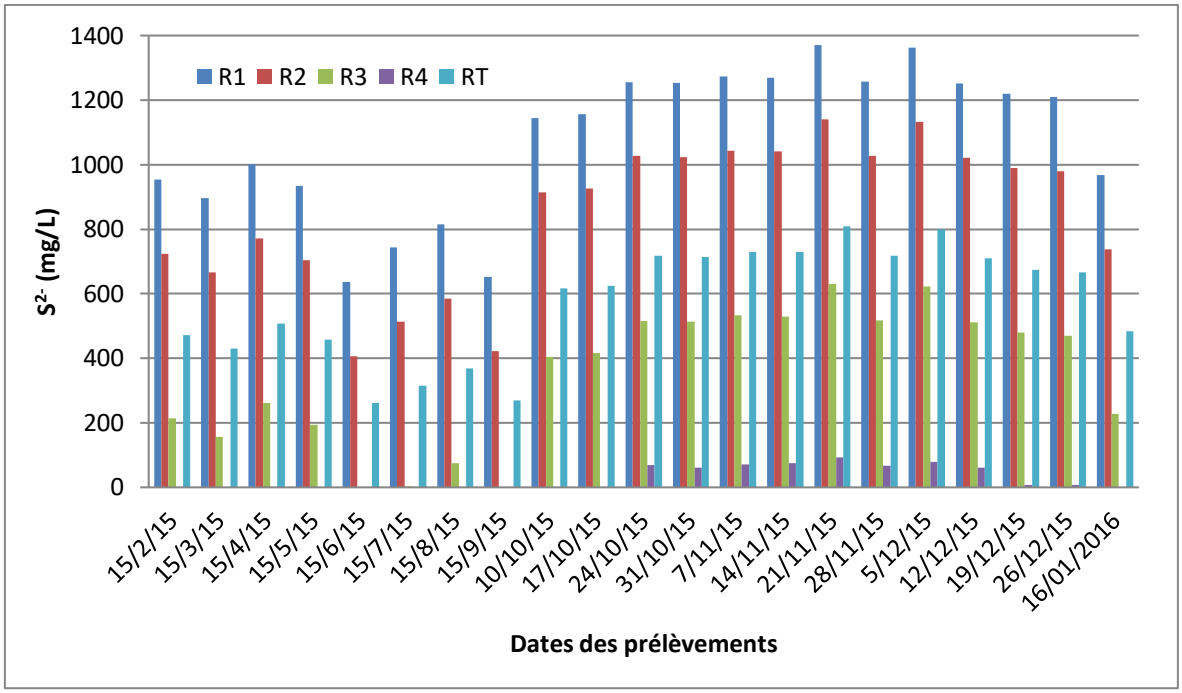


Figure 38 : Suivi spatio-temporel de sulfure dans les unités opératoires de la tannerie Artisanale

Globalement, les effluents de la tannerie artisanale portent près de la moitié de la charge organique non biodégradable et des ions sulfure que ceux de la tannerie moderne. En addition, tous les résultats de leur suivi spatio temporel confirment ceux obtenus par la caractérisation.

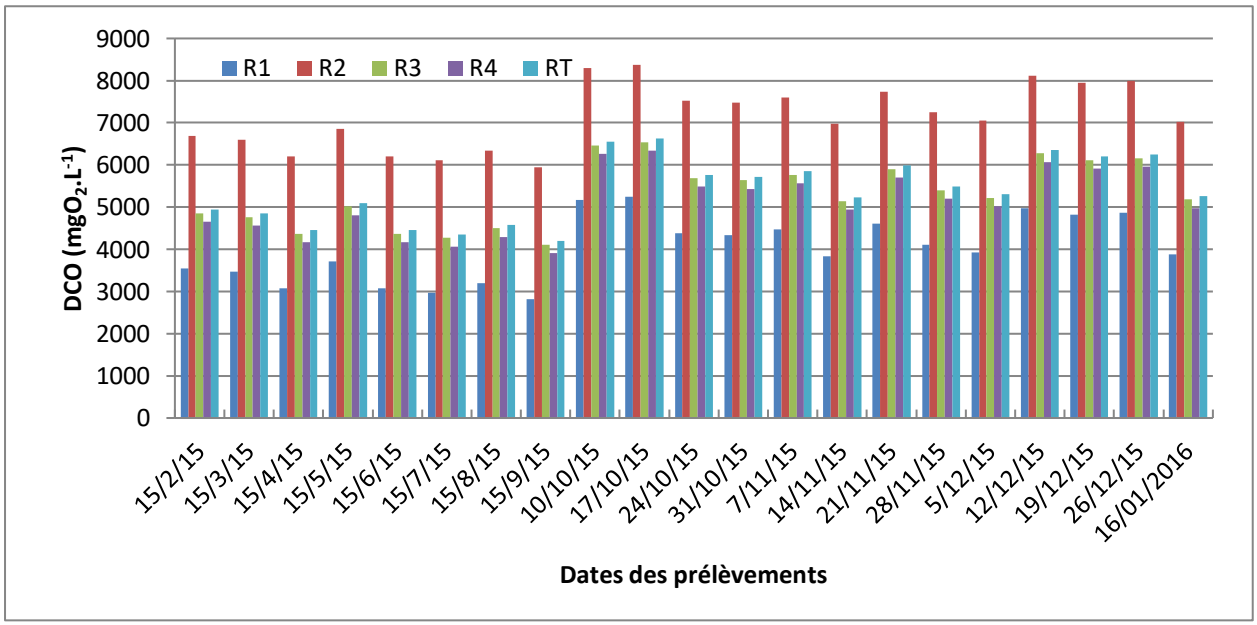


Figure 39 : Suivi spatio-temporel de la DCO dans les unités opératoires de la tannerie Artisanale

du temps de la charge d'effluents de la tannerie artisanale en ces polluants et en termes de la dilution des effluents du rejet final en comparaison avec les résultats de la tannerie moderne.

Nous signalons aussi que les effluents les plus chargés en sulfures dans l'ordre décroissant sont ceux des fosses de chaux (R1), de fientes de pigeons (R2), rejet total (RT) et de la fosse de son (R3). Les effluents de tannage (R4) n'ont marqué l'existence des ions sulfure que pour la période comprise entre la fin du mois 10 et la moitié du mois 12 coïncidant après la fête de l'Aid El Kebir et la période estivale où le nombre de fête augmente.

Pour la charge organique non biodégradable, les valeurs les plus élevées sont celles issues des fosses de pigeons (R2) et les plus faibles sont celles des fosses de chaux (R1). Les effluents des fosses de son (R3), de tannage (R4) et du rejet final (RT) ont des charges presque similaires.

IV. Conclusion

La caractérisation physicochimique des effluents des différentes unités opératoires des effluents des deux industries de traitement des peaux de bovins, moderne et artisanale, révèle que les eaux usées provenant des différentes unités des tanneries modernes sont basiques exceptées celles des unités de rinçage, déchaulage-confitage et tannage de la tannerie artisanale qui sont acides. Nous notons aussi que les eaux usées de la tannerie moderne portent des charges organique non biodégradable et minérale plus importantes que celles des eaux usées de la tannerie artisanale, notamment en DCO et en ions sulfure. Pour les ions sulfure, ils sont présents dans les eaux usées de toutes les unités exceptées celles provenant de l'unité de tannage de la tannerie artisanale et sont à des concentrations importantes au niveau de l'unité d'épilage-pelanage. Les eaux usées des deux types de tannerie ne portent pas une charge d'origine fécale, mais une faible charge microbienne FMAT (Flore Mésophile Aérobie Totale).

L'évaluation spatiotemporelle de la charge polluante des effluents des tanneries moderne et artisanale révèle qu'ils ont la même tendance d'évolution et nous permettent de transcrire une charge très élevée pendant la période de l'Aid Al Adha et estivale où le nombre de fêtes augmente. En outre, les fortes charges ont été enregistrées avec les grandes activités de production du cuir. Les deux types d'effluents portent des charges très élevées en matière organique de biodégradabilité variable et minérale très élevée en sulfure présentée sous forme de S^{2-}. Durant toute la période du suivi de la charge polluante de ces effluents, nous avons noté que ceux issus de la tannerie moderne ont une charge remarquable que ceux de la tannerie artisanale avec le même tonnage de production.

Il est donc impératif de prévoir un traitement des eaux usées des unités d'épilage pelanage et du bain de chaux afin de réduire voire éliminer la charge de cette pollution en termes de DCO et de sulfure. Ceci permettra de réduire, d'une part, la production de gaz à effet de serre (H_2S, SO_2, SO_3,…) et l'impact sur la faune et la flore ; et d'autre part, de préserver les ressources en eau et protéger la santé de la population.

Chapitre III : Traitement des effluents de l'unité d'épilage-pelanage des tanneries moderne et artisanale

I. Introduction

Des résultats précédents, nous retenons que les effluents des unités d'épilage-pelanage des peaux sont assignés les plus chargés en matière organique non biodégradable et en ions sulfure quelque soit le mode de traitement, chimique ou végétal (Omor et al. 2017). Leur traitement s'impose afin de réduire la pollution des milieux et s'aligner à la vision du Plan national de l'Eau (PNE, 2018), à savoir la réutilisation de 325 millions m^3 d'eaux usées à l'horizon 2030 qui ne peut avoir lieu que si on substitue le modèle actuel du "traitement et rejet" au modèle "traitement et réutilisation.

Le traitement biologique par réacteur séquentiel discontinu (SBR) aérobie couplé à la précipitation s'avère une méthode économique efficace et plus pratique pour ce genre d'effluents. La précipitation a été testée au préalable à une solution synthétique à différentes concentrations en sulfure.

II. Identification de la forme des ions sulfure dans les effluents étudiés

La proposition d'une méthode de traitement adéquate à ce type d'effluents consiste à connaitre sa composition, le pH du milieu et la forme et le type des ions en solution.

Nous rappelons que l'opération d'épilage-pelanage s'effectue dans une solution de sulfure de sodium, carbonate de sodium et de chaux. Le milieu est basique 12.25≤ pH≤ 12.8. D'après le diagramme de Pourbaix (Figure 40), le soufre existe sous forme de HS^-.

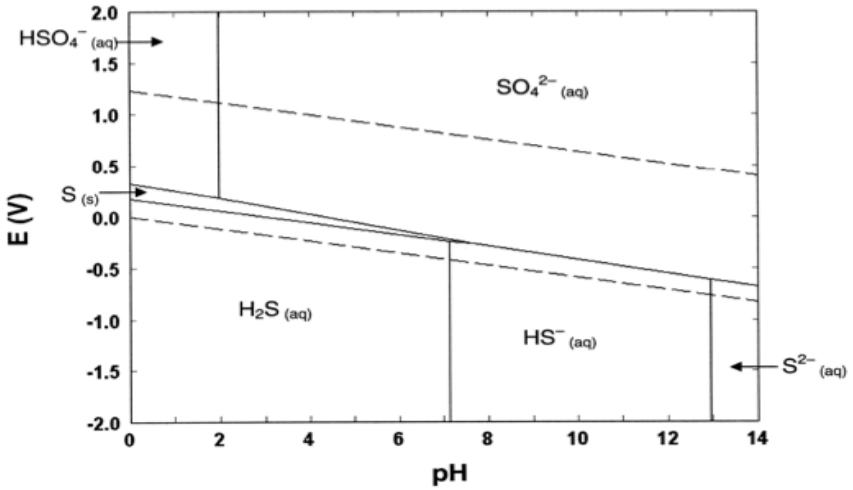


Figure 40 : Diagramme de Pourbaix du soufre (Pourbaix, 1963)

Dans un premier temps, le sulfure de sodium de formule Na_2S se décompose en milieu aqueux et donne :

$$Na_2S \rightarrow 2Na^+ + S^{2-}$$

Ensuite les ions sulfure S^{2-} réagissent avec l'eau pour former les ions HS^- en milieu basique

$$S^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HS^- + HO^-$$

Nous pouvons donc déduire que le soufre dans nos effluents existe sous forme d'ion hydrogénosulfure HS^- ; C'est la forme réactive à traiter.

III. Traitement d'une solution chargée en ions sulfures par la méthode de précipitation

La précipitation dépend fortement du pH du milieu et de la concentration des ions ferrique (Charerntanyarak. L et al.,1999 ; Subbiah. R.M et al., 2000 ; Veeken. A.H.M et al., 2003 ; Anotai. J et al., 2006).

III.1. Effet du pH de la solution (procédé 1)

La figure 41 énumère le taux d'abattement des ions sulfure en fonction du pH. L'analyse des résultats montre que l'élimination la plus élevée est d'environ 90% pour un pH optimal de 8,5. Ce qui justifie que le réactif limitant cette réaction est les ions hydrogénosulfure HS^-.

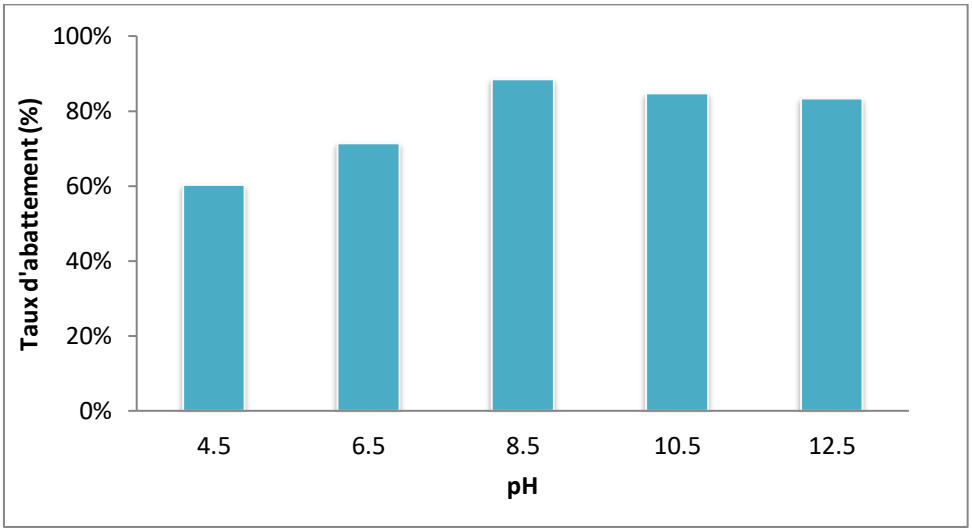


Figure 41 : Effet du pH sur le taux d'élimination du sulfure d'hydrogène.
Conditions opératoires: $[Fe^{3+}]$ = 1.2 mol.L^{-1}, T = 24 ° C, t = 10 min, V = 150 rpm, $[S^{2-}]_{Synthétique}$ = 1500 mg.L^{-1}.

Nous signalons qu'en milieu acide, le sulfate de calcium s'est formé et observé lors de l'ajustement du pH avec une couleur blanche dans le bécher qui est probablement due à la

formation des ions sulfate. En fait, au pH= 8.5 ; la valeur est comprise entre 7 et 13, nous pouvons négliger alors l'équilibre ionique de l'eau ainsi que la 1ére acidité du sulfure à ce pH, nous assistons aux réactions suivantes :

$$Fe^{3+} + 1e^{-} \rightarrow Fe^{2+}$$

$$Fe^{2+} + HS^{-} \rightarrow FeS\downarrow + H^{+}$$

En présence de l'oxygène de l'air, même en faible proportions, nous pourrions assister à l'oxydation de FeS :

$$FeS + \frac{3}{2}O_2 + H_2O \rightarrow Fe^{2+} + SO_4^{2-} + H_2^{\uparrow}$$

Les ions SO_4^{2-} pourraient aussi réagir avec les ions calcium présents dans la solution pour former le gypse

$$SO_4^{2-} + Ca^{2+} + H_2O \leftrightarrow CaSO_4, 2H_2O$$

et selon les ions présents en solution, le gypse pourrait se transformer à son tour à l'hémihydrate ($CaSO_4$, 1/2 H_2O) ou à l'anhydrite $CaSO_4$.

III.2. Effet de la concentration d'ions ferrique (procédé 2) dans une solution synthétique

La figure 42 montre l'effet de la dose d'ions ferriques sur l'élimination des sulfures dans une solution synthétique à une concentration initiale de 1500 mg.L^{-1}.

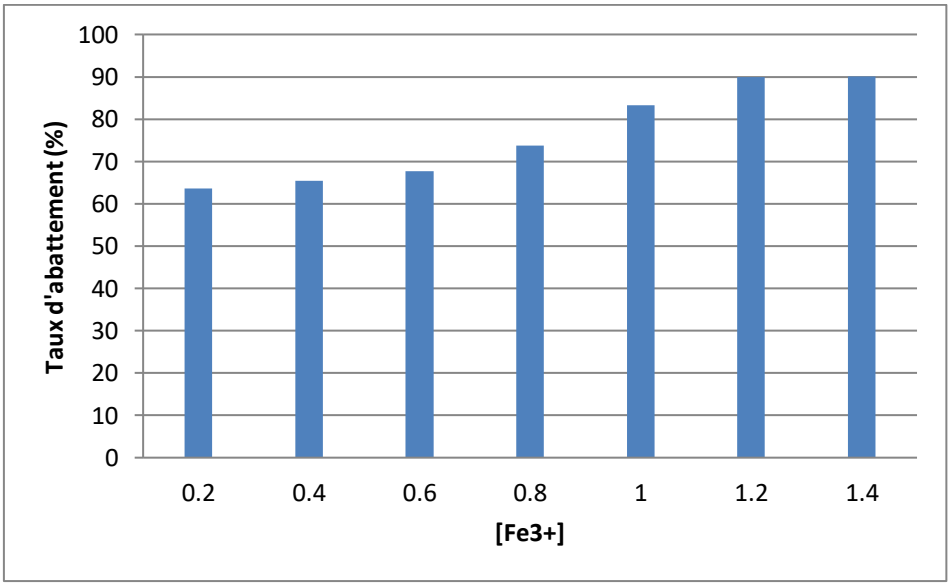


Figure 42 : Effet de la dose de Fe^{3+} sur l'élimination des différentes concentrations en ions sulfure dans une solution synthétique

Conditions opératoires : pH= 8.5, t = 10 min, V= 150 rpm, T = 24 ° C, [S^{2-}]Synthétique = 1500 mg.L^{-1}

Les résultats montrent que l'efficacité d'élimination des ions sulfure augmente proportionnellement avec la dose d'ions ferriques (Fe^{3+}). La dose optimale de 1.2 mol.L^{-1}

d'ions Fe^{3+} est atteinte pour une élimination de 90% de la solution synthétique chargée avec 1500 $mg.L^{-1}$ des ions sulfure.

Le traitement est suivi d'une diminution du pH jusqu'à des valeurs inférieures à 5. Il est à signaler que le temps et la vitesse d'agitation n'influent pas sur la précipitation des sulfures.

Le pH dans ce type de traitement est très important puisque nous cherchons à faire réagir l'ion ferrique (Fe^{3+}) avec le ions hydrogénosulfure (HS^-) dans un milieu légèrement basique (8.5) comme nous pouvons le voir dans les réactions 1 à 3 (Padival et al. 1995; Firer et al. 2007; Yang & Bae 2014; Querol et al. 1989; Sweeney & Kaplan 1973; Nielsen et al. 2005).

$$2Fe^{3+} + HS^- \rightarrow 2Fe^{2+} + S^0 + H^+ \quad (1)$$

$$Fe^{2+} + HS^- \rightarrow FeS_{\downarrow} + H^+ \quad (2)$$

$$FeS + S^0 \rightarrow FeS_2 \quad (3)$$

Selon la réaction 1, l'ion ferrique a été d'abord réduit en ions ferreux et le sulfure oxydé en soufre élémentaire. Ensuite, les ions ferreux produits ont réagi avec l'hydrogénosulfure (HS^-) pour produire un précipité de FeS (réaction 2) de couleur noir qui a ensuite été converti en pyrite FeS_2 (réaction 3) de couleur brune. A cet effet, le mécanisme le plus dominant pour l'élimination de sulfure correspond à la 1ère réaction. Ceci a été également confirmé par le changement de la couleur de l'eau en noir et après quelques secondes, elle est devenue brune, couleurs typiques de FeS et FeS_2 respectivement, une turbidité excessive et une séparation rapide solide-liquide ont été observées à l'œil nu.

Le pH de la solution à la fin de la réaction étant acide. Ceci est dû à la réaction entre l'oxygène de l'air, même en faible proportion, et la pyrite qui a permis sa dissolution en ions ferreux (Fe^{2+}), Sulfate (SO_4^{2-}) et H+ (réaction 4).

$$FeS_2 + 3{,}5O_2 + H_2O \rightarrow Fe^{2+} + 2{SO_4}^{2-} + 2H^+ \quad (4)$$

Fe^{2+} formé dans la réaction 4 pourrait être oxydé en Fe^{3+} par O_2 (réaction 5) et SO_4^{2-} produit dans la réaction 4 ayant réagi avec Ca^{2+} présent dans la solution pour former du gypse (réaction 6).

$$Fe^{2+} + \frac{1}{4}\,O_2 + H^+ \rightarrow Fe^{3+} + \frac{1}{2}H_2O \quad (5)$$

$${SO_4}^{2-} + Ca^{2+} + 2H_2O \rightarrow CaSO_4, 2H_2O \quad (6)$$

III.3. Effet de la concentration en ions sulfure (procédé 3)

La figure 43 relate l'effet de la charge d'eau en ions sulfure sur son élimination par précipitation avec les ions Fe^{3+}. Les résultats enregistrent que plus la solution est chargée en ions sulfure plus le traitement est moins efficace avec les mêmes conditions opératoires tout en imposant le pH.

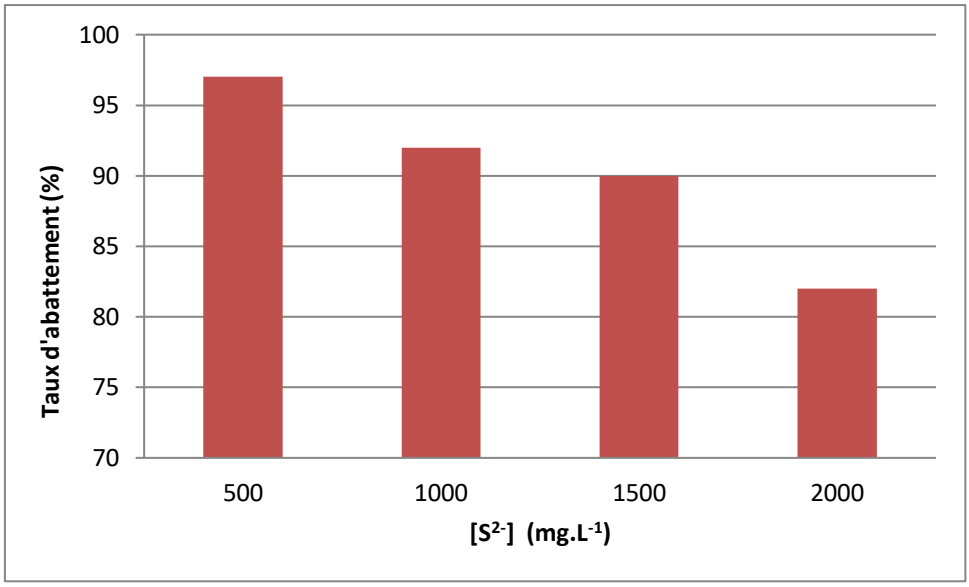


Figure 43 : Effet de la concentration en ions sulfure
Conditions opératoires : pH = 8.5, T= 24 °C, [Fe $^{3+}$]=1.2 mol.L^{-1}

Afin de s'assurer de la fiabilité des résultats, nous avons effectué l'optimisation à la fois de sulfure d'hydrogène dans des solutions synthétiques à différentes concentrations initiales de 500 à 2000 mg.L^{-1} et des ions ferriques à des concentrations de 0.2 à 1.4 mol.L^{-1} (Figure 44).

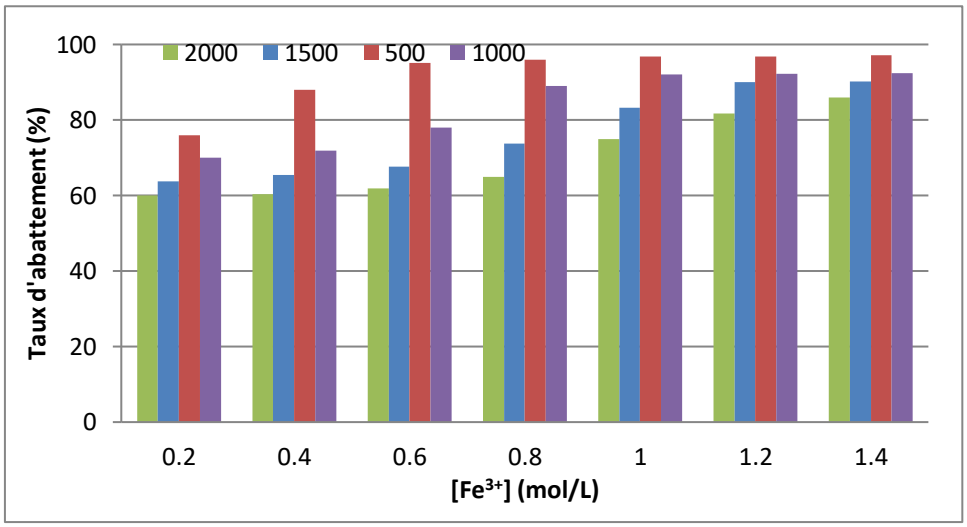


Figure 44 : Effet de la dose de Fe^{3+} sur l'élimination des différentes concentrations en ions sulfure dans une solution synthétique
Conditions opératoires : pH= 8.5, t = 10 min, V= 150 rpm, T = 24 ° C,
$[S^{2-}]_{Synthétique}$ = 500 ; 1000 ; 1500 ; 2000 mg.L^{-1}

Nous constatons la même tendance d'évolution du taux d'élimination des ions hydrogénosulfure HS^- quelque soit la concentration de la solution en ces ions. Les résultats les meilleurs ont été obtenus pour des solutions faiblement chargées en HS^- ; 500 mg.L^{-1} qui a été réduite de 96% avec une concentration en ions ferrique de 0.6 mol.L^{-1}. Plus la solution est

chargée en HS^-, avec un pas de 500 $mg.L^{-1}$, plus la demande en ions ferrique augmente et le taux d'abattement se réduit de 5% pour chaque pas.

IV. Traitement des effluents de l'unité d'épilage-pelanage de la tannerie moderne

IV.1. Optimisation du pH de l'effluent (procédé 1)

Le traitement concerne les eaux usées de l'unité d'épilage-pelanage et consiste à réduire la charge organique non biodégradable et les ions sulfure par le chlorure ferrique $FeCl_3$ en faisant varier le pH afin d'étudier son effet sur l'action des ions sulfure (figure 45). L'ajustement du pH du milieu a été effectué par addition de l'acide sulfurique (H_2SO_4) ou de la soude (NaOH) à une concentration de 0.01 $mol.L^{-1}$ pour atteindre des valeurs de pH comprises entre 7.5 et 12.5. La concentration d'ions ferrique est celle obtenue pour le traitement de la solution synthétique chargée avec 1500 $mg.L^{-1}$ de sulfure d'hydrogène qui est de 1.2 $mol.L^{-1}$.

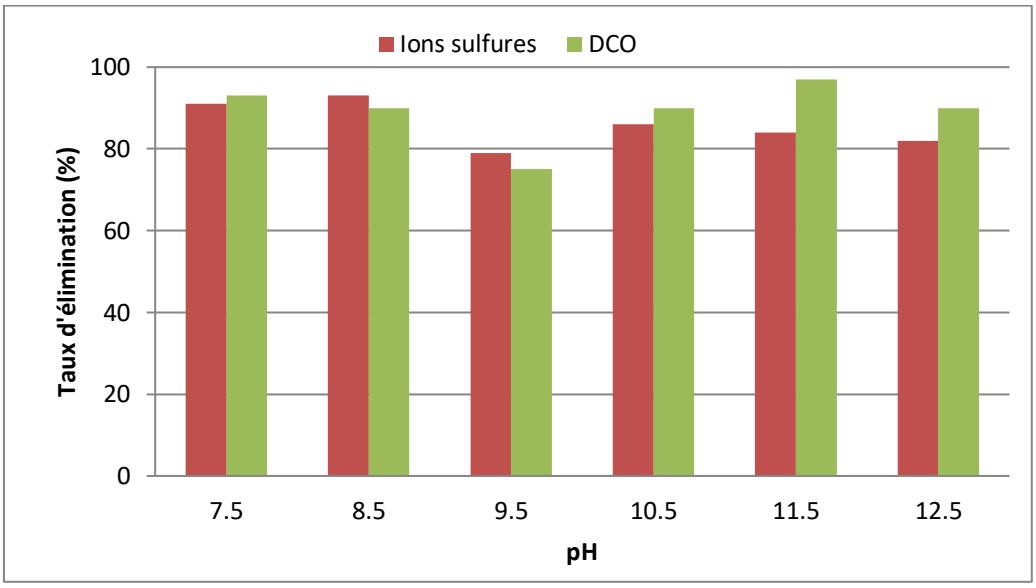


Figure 45 : Effet du pH sur l'élimination des ions sulfure et de la DCO des effluents d'épilage-pelanage

Conditions opératoires : $[Fe^{3+}]$ = 1.2 T= 24 °C, $[S^{2-}]_0$=1570,94 $mg.L^{-1}$

Le dépouillement des résultats montre que la matière organique non biodégradable évaluée par mesure de la DCO et les ions sulfure ont la même tendance d'élimination en fonction du pH et de la concentration des ions ferrique. Cependant, le taux d'élimination de la DCO est plus grand que celui des ions sulfure à l'exception du pH= 9.5 et 8.5. Il atteint 90 % pour les pH 7.5, 8.5 et 10.5. Quant aux ions sulfure, il y a une réduction de presque de 90 % au pH= 8.5.

IV.2. Optimisation de la concentration des ions ferriques (procédé 2)

L'élimination des ions sulfure et de la DCO des effluents d'épilage pelanage des peaux a été évaluée à diverses concentrations des ions ferrique Fe^{3+} variant de 0.2 à 1.8 mg/L à pH= 8.5 et sont illustrés dans la figure 46.

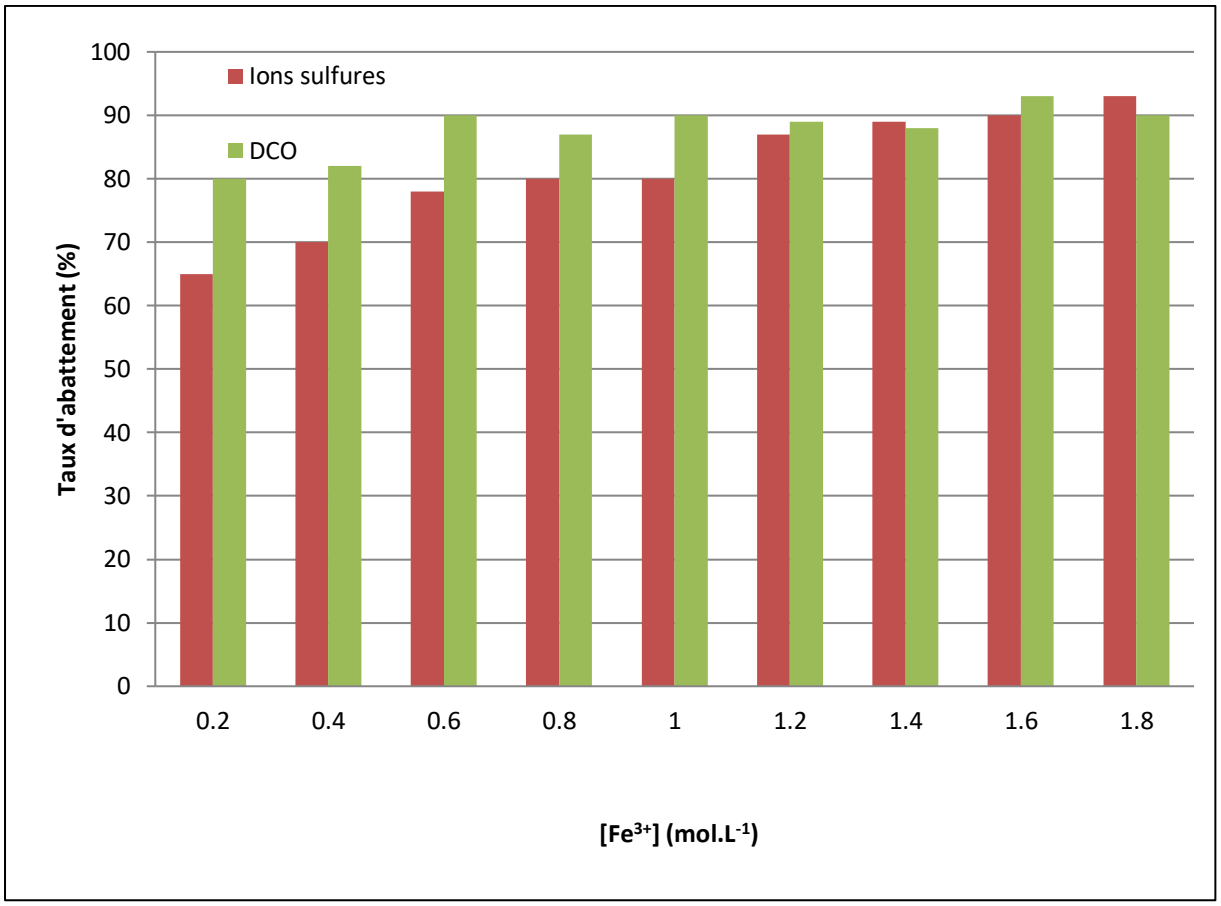


Figure 46 : Effet des concentrations des ions ferrique sur l'élimination des ions sulfure et de la DCO. Conditions opératoires : pH= 8.5, t = 10 min, V= 150 rpm, T = 24 ° C, $[S^{2-}]_0$=1570,94 mg.L^{-1}

L'analyse des résultats de la figure 47 dévoile que les taux d'élimination des ions sulfure et de la demande chimique en oxygène augmentent avec la concentration des ions ferriques (Fe^{3+}) jusqu'à stabilisation à une valeur d'environ 90% pour une concentration des ions ferrique (Fe^{3+}) de 1.4 mol.L^{-1}. Ceci s'explique par la présence des ions hydrogénosulfure HS^- d'après le diagramme de Pourbaix (figure 47) (Pourbaix, 1963) et l'oxydation d'hydrogénosulfure en soufre élémentaire d'après la réaction 1. Le milieu est légèrement acide à la fin de la réaction signifiant une réaction entre les ions ferreux et le sulfure d'hydrogène restant pour former temporairement le sulfure ferreux qui se transforme en pyrite après stabilisation du pH (réaction 3).

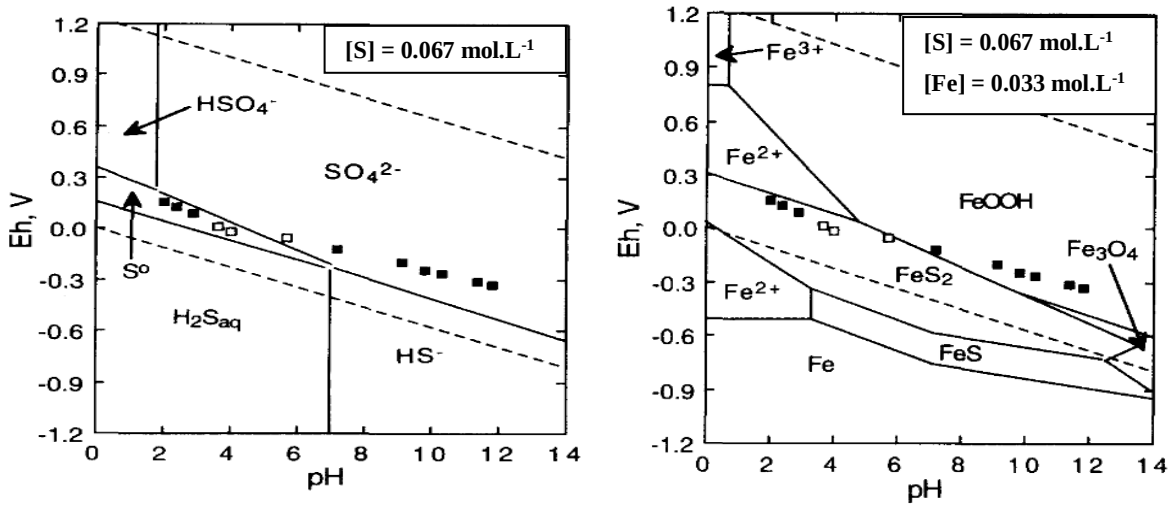


Figure 47 : Diagramme potentiel-pH du fer et du soufre (Pourbaix, 1963)

IV.3. Effet du temps et de la vitesse d'agitation

En plus de l'optimisation du pH et de la concentration des ions ferriques, nous avons cherché à améliorer les rendements d'abattement des ions de sulfure et de la demande chimique en oxygène (DCO) en fonction de la durée et de la vitesse d'agitation. Les principaux résultats sont présentés dans les courbes 48 et 49 qui montrent que le maximum d'abattement est obtenu après 15 minutes avec une vitesse d'agitation de 150 tours par minute.

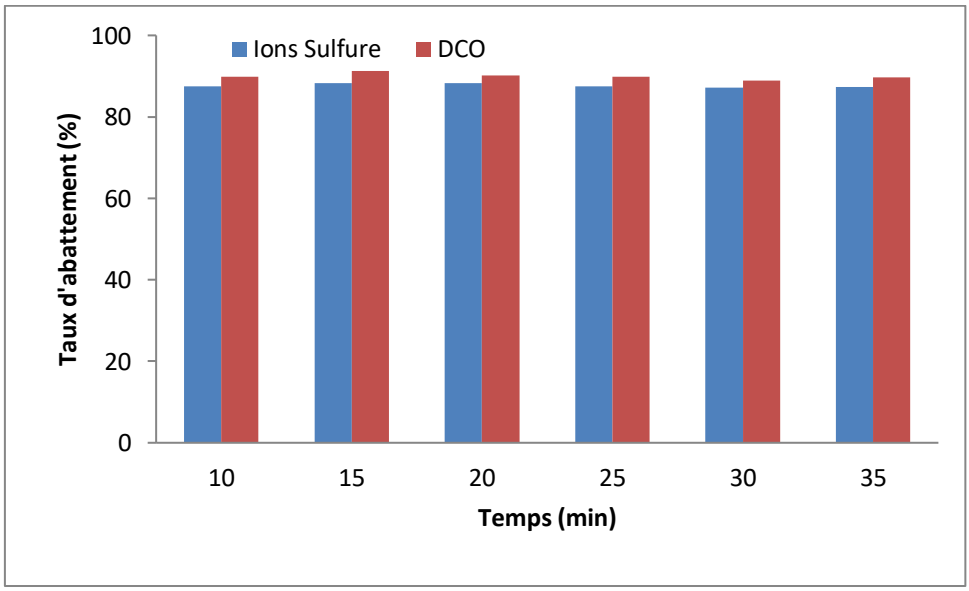


Figure 48 : Effet de la durée d'agitation sur l'élimination des ions sulfure et de la demande chimique en oxygène

Conditions opératoires : pH= 8.5, $[Fe^{3+}]$= 1.4 mol.L^{-1}, V= 150 rpm, T = 24 ° C, $[S^{2-}]_0$=1570,94 mg.L^{-1}

Au-delà de 150 tr/min, le taux d'abattement des ions sulfure et de la demande chimique en oxygène arrête d'augmenter puis se stabilise.

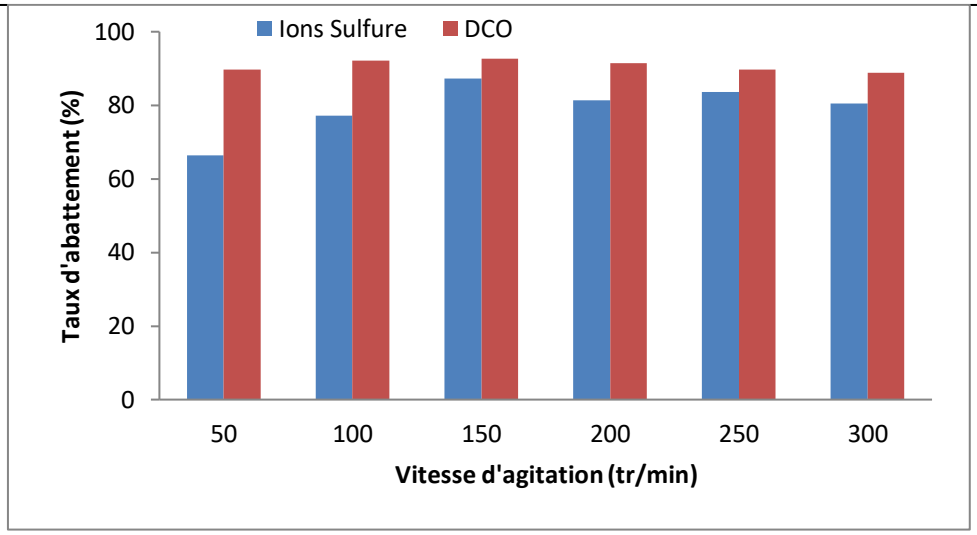


Figure 49 : Effet de la vitesse d'agitation sur l'élimination des ions sulfure et de la demande chimique en oxygène.
Conditions opératoires : pH = 8.5, $[Fe^{3+}]$ = 1.4 mol.L^{-1}, t = 10 min, T = 24 ° C, $[S^{2-}]_0$ = 1570,94 mg.L^{-1}

Une durée de 15 min et une vitesse d'agitation de 150 tr/min sont donc le temps et la vitesse nécessaire pour que les flocs de fer adsorbent une fraction de la pollution exprimée en termes de la demande chimique en oxygène (DCO) et ions de sulfure (S^{2-}).

Le traitement des effluents de l'unité d'épilage pelanage de la tannerie moderne par précipitation nous a conduit à une élimination de presque de 90% pour les ions sulfure (S^{2-}) et de la demande chimique en oxygène (DCO). Pour un meilleur rendement d'abattement, il est nécessaire d'effectuer un couplage entre le traitement par précipitation et la méthode de réacteur séquentielle (SBR).

IV.4. Traitement par couplage de la méthode de réacteur séquentielle à la précipitation

Les paramètres suivis lors du traitement biologique ont montré le bon fonctionnement de notre réacteur, dont l'indice des boues a une teneur moyenne de 120 ± 10 mL/g. Ceci assure la bonne décantation et par la suite une bonne séparation solide liquide. Quand aux MES, elles ont été entre 5 et 6 g/L. Par conséquent, nous n'avions pas besoin d'un soutirage des boues. Notre réacteur a été bien aéré et ceci a été confirmé par la teneur de l'oxygène dissous qui était supérieure à 6 mg/L.

La performance du traitement des effluents d'épilage-pelanage par le couplage du traitement chimique avec le procédé SBR qui a été étudié par des analyses et notamment la DCO et de sulfure. Ces analyses ont été effectuées avant et après le traitement chimique et à la sortie du réacteur, dont la durée de traitement était 30 jours.

Tableau 21 : DCO et sulfures des eaux usées traitées par couplage système SBR à la précipitation

Paramètre	Traitement par précipitation			Couplage avec SBR			Norme (mg/L)
	Effluent brute	Apres traitement	Abattement (%)	Entrée du SBR	Sortie du SBR	Abattement (%)	
pH	12.34	4.26	-	4.26	7.64	-	6.5-8.5
DCO (mgd'O_2/L)	18545.45	2163,63	88.33	2163,63	72,72	99.60	120
S^{2-} (mg/L)	1570.94	186,35	88.13	186,35	0.35	99.97	0.5

D'après les résultats du tableau 21, nous avons enregistré un taux d'abattement des ions sulfures de 99.97% lors du couplage des deux procédés chimique et biologique tandis que le traitement chimique nous a donné un taux d'élimination de 88.13% seulement.

Ce taux d'abattement élevé obtenu par le couplage pourrait être justifié par la réduction des ions sulfure par des microorganismes chimiotrophes qui se trouvent dans les boues, dont ils utilisent les minéraux comme source d'énergie, ces microorganismes peuvent être de genre *Thiobacillus, Pseudomonas, Beggiatoa and Thiothrix,* ou pourrait être justifié également par la précipitation des ces ions lors de la phase de décantation.

Concernant la DCO, le taux obtenu par le couplage (99.60%) est toujours supérieur par rapport au traitement chimique seul, dont la concentration de l'effluent traité répond à la norme Marocaine de rejet.

Ce rendement épuratoire est probablement dû à la dégradation ou l'assimilation de notre effluent par les boues activées d'une part. D'autre part, ceci pourrait s'expliquer par la décantation des substances polluantes en formant des bioflocs, ce qui permet une bonne séparation liquide-solide.

La réduction des ions sulfures et de la DCO a été accompagnée de l'augmentation du pH. Ceci pourrait être lié à la libération des groupements OH^- lors de la dégradation ou de réduction des substances polluantes et notamment le nitrate.

V. Traitement des effluents de l'unité d'épilage-pelanage des tanneries artisanales

V.1. Optimisation du pH de l'effluent (procédé 1)

Dans le procédé de traitement par précipitation, il est important d'ajuster le pH dans une marge bien déterminé. Les résultats sont obtenus suite à une variation du pH entre 7,5 à 12,5 de l'eau usée d'unité de bain de chaux de la tannerie artisanale. La concentration en ions ferrique Fe^{3+} utilisé est de 0,8 $mol.L^{-1}$ (Figure 50).

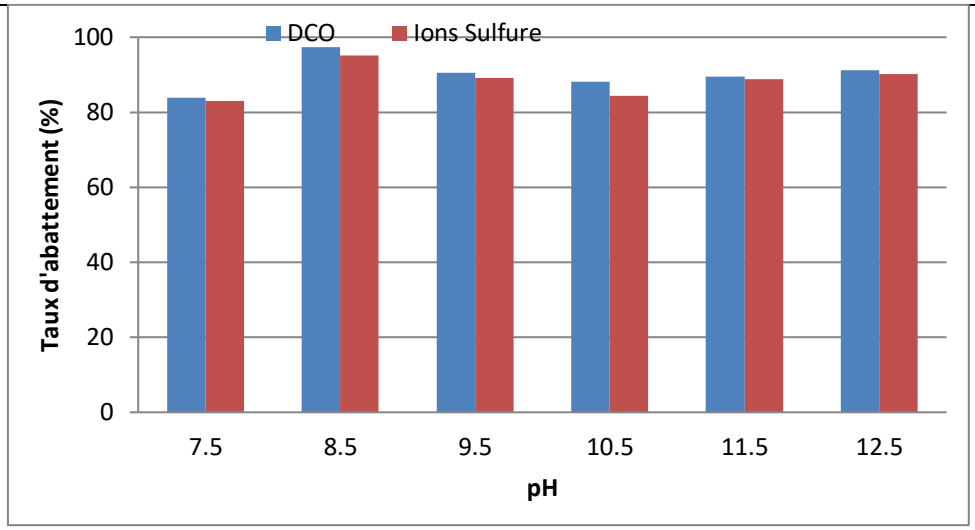


Figure 50 : Effet du pH sur l'élimination des ions sulfure et de la DCO des effluents d'épilage-pelanage
Conditions opératoires : $[Fe^{3+}] = 0.8$ mol.L^{-1}, T = 24 °C, $[S^{2-}]_0 = 829{,}55$ mg.L^{-1}

Les résultats montrent que le pH optimal se situe à une valeur de 8,5 avec un taux d'abattement de la DCO de 98 % et des ions de sulfure de 96 %.

V.2. Optimisation de la concentration des ions ferriques (procédé 2)

La figure 51 présente les résultats obtenus suite à une variation de la concentration des ions ferrique usuellement employé dans le domaine de l'épuration des eaux usées.

Lors des essais, la concentration de Fe^{3+} varie de 0,2 à 1,2 mol.L^{-1}. Le pH est maintenu constant à 8,5. Des meilleures performances sont observées lorsque de faibles concentrations de chlorure ferrique sont employées. Le chlorure ferrique offre un taux d'abattement de 96 % en ions sulfure et en DCO. Sur la base de ces résultats, une concentration de 0,8 mol.L^{-1} est recommandée pour le traitement de ces effluents en termes d'un bon rendement d'élimination de sulfure et de la charge organique DCO.

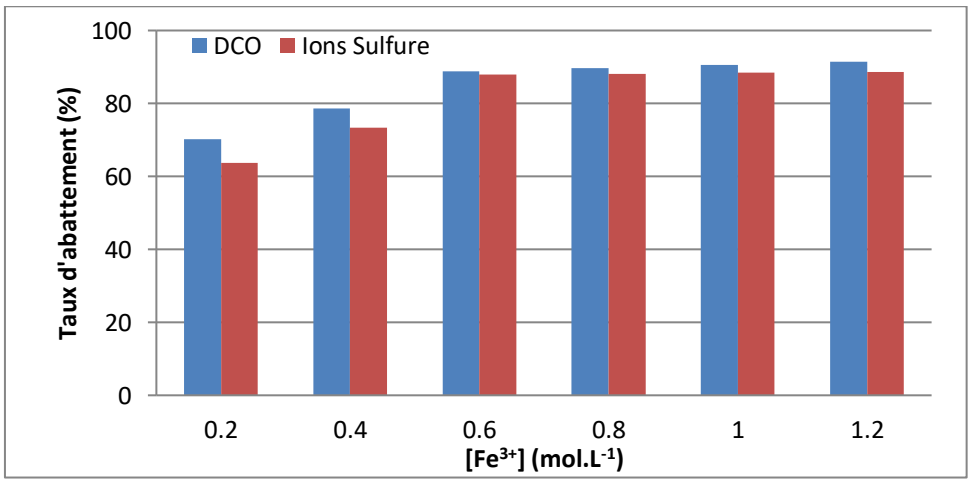


Figure 51 : Effet des concentrations des ions ferrique sur l'élimination des ions sulfure et de la DCO. Conditions opératoires : pH= 8.5, t = 10 min, V= 150 rpm, T = 24 ° C, $[S^{2-}]_0$=829,55 mg.L^{-1}

Une concentration aussi faible que 0,8 mol.L^{-1} permet déjà d'abattre une bonne proportion de la DCO (86%) et des ions sulfure (81%), ceci s'explique par la présence des ions hydrogénosulfure HS^- d'après le diagramme de Pourbaix (Pourbaix, 1963) et l'oxydation de sulfure en soufre élémentaire d'après la réaction 1.

V.3. Effet du temps et de la vitesse d'agitation

La vitesse d'agitation a été étudiée pour déterminer son influence sur l'efficacité d'élimination des sulfures et de la DCO, et aussi dans le but de fixer une vitesse d'agitation convenable à un bon rendement de désulfuration.

Pour cela des essais sont effectues en respectant le mode opératoire et en ne variant que la vitesse et le temps d'agitation, les résultats obtenus sont représentés sur la figure 52 et 53.

La figure 52 montre que la désulfuration et l'abattement de la charge organique sont plus rapide lorsque l'agitation est importante.

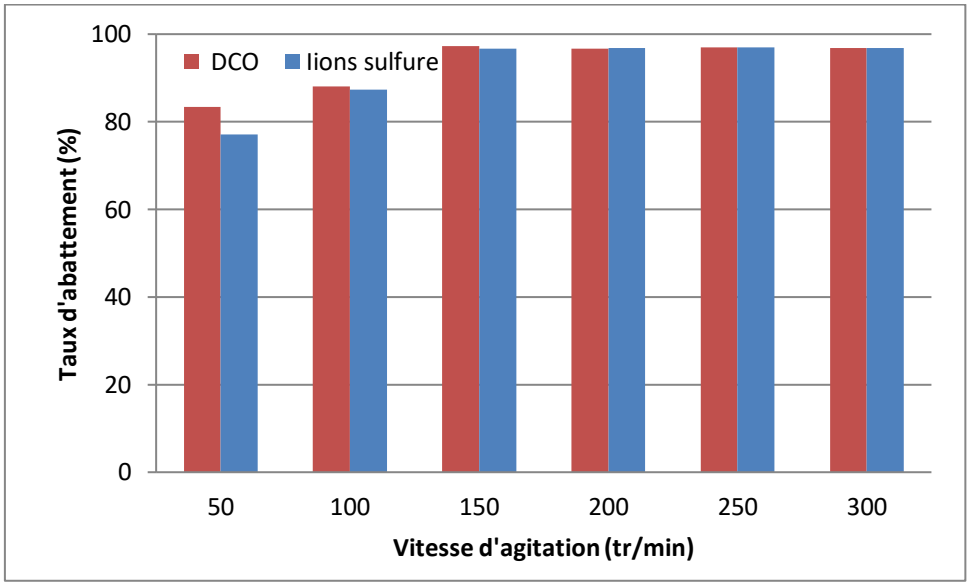


Figure 52 : Effet de la vitesse d'agitation sur l'élimination des ions sulfure et de la demande chimique en oxygène

Conditions opératoires : pH= 8.5, $[Fe^{3+}]$= 0.8 mol.L^{-1}, t= 10 min, T = 24 ° C, $[S^{2-}]_0$= 829,55 mg.L^{-1}

Une agitation de 150 tr/min permet déjà une élimination de presque 97% des ions sulfure et de la DCO. Cependant, on n'observe plus d'effet lorsque l'agitation atteint 200 tr/min et le taux d'abattement se stabilise. Cela prouve la dispersion de chlorure ferrique dans la totalité du volume d'eau usée à traiter.

La deuxième étape est effectuée après la fixation de la vitesse d'agitation à 150 tr/min.

Le but de cette étape est de déterminer le temps nécessaire d'agitation pour obtenir un bon rendement d'élimination du sulfure et de la charge organique.

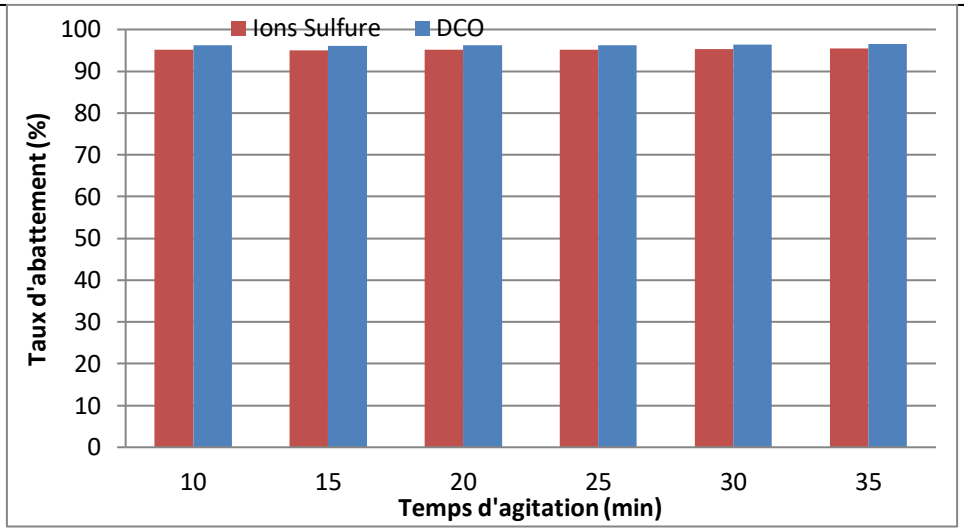


Figure 53 : Effet de la durée d'agitation sur l'élimination des ions sulfure et de la demande chimique en oxygène.
Conditions opératoires : pH= 8.5, $[Fe^{3+}]$= 0.8 mol.L^{-1}, V= 150 rpm, T = 24 ° C, $[S^{2-}]_0$=829,55 mg.L^{-1}

La figure 53 montre que la durée de 10 minutes d'agitation permet d'avoir un bon rendement d'abattement.

VI. Caractérisation de la boue de traitement de la solution synthétique et des eaux usées étudiées

VI.1. Dosage des ions sulfate et sulfure dans les boues

Les dosages des ions sulfate et sulfure ont été effectués après la mise en solution de la boue dans l'eau régale (75% HCl + 25% HNO_3) par les méthodes déjà cités dans le chapitre I du matériels et méthodes de la partie 1.

La concentration des ions sulfure après la mise en solution de la boue est nulle par contre celle des ions sulfate dans la boue est de 782. 65, 935.25 et 687.5 mg.L^{-1} pour les boues après traitement de la solution synthétique, des eaux usées des tanneries moderne et artisanale respectivement. Ceci semble être dû à la dissolution du gypse qui peut donc être considérée comme la principale réaction responsable de l'augmentation des concentrations en ions sulfate SO_4^{2-}.

$$CaSO_4.2H_2O_{(s)} \leftrightarrow Ca^{2+}_{(aq)} + SO^{2-}_{4\,(aq)} + 2H_2O$$

VI.2. Diffraction des rayons X

L'analyse DRX du précipité a été effectuée par un diffractomètre à rayons X (PANaltytical, model X'Pert Pro) utilisant un rayonnement Cu Kα à 40 kV et 40 mA à 2θ entre 0 et 80 °. Les diffractogrammes DRX obtenus sont donnés sur les figures 54 à 56.

A partir de ces figures, nous constatons que tous les pics sont identiques et montrent que les précipités sont constitués uniquement de gypse ($CaSO_4$, $2H_2O$). Ce qui signifie que la totalité de sulfure a été transformée en sulfate. Ce résultat a été confirmé par la réaction suivante :

$$SO_4^{2-} + Ca^{2+} + 2H_2O \rightarrow CaSO_4, 2H_2O$$

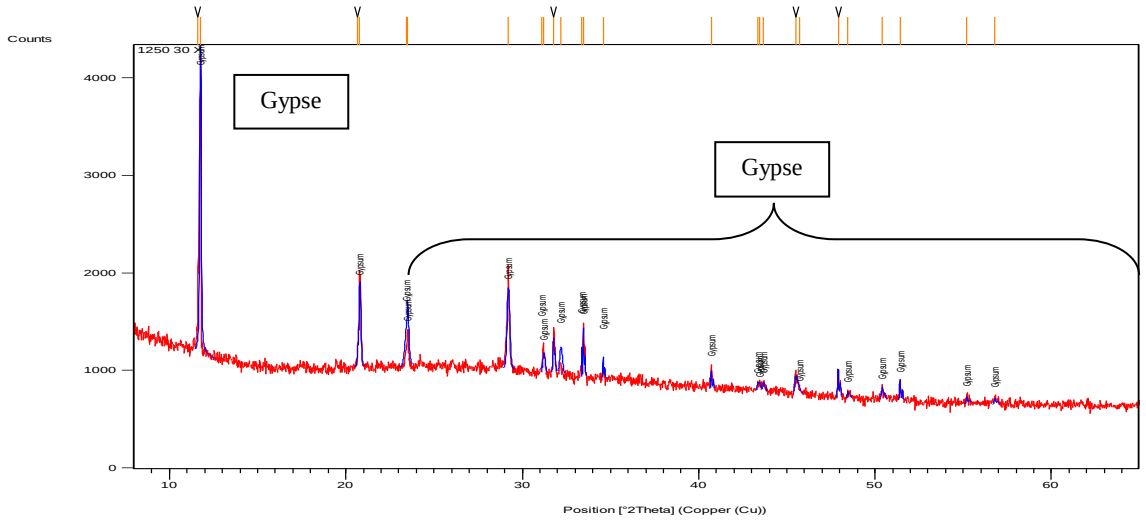


Figure 54 : Spectre DRX du précipité après traitement de la solution synthétique

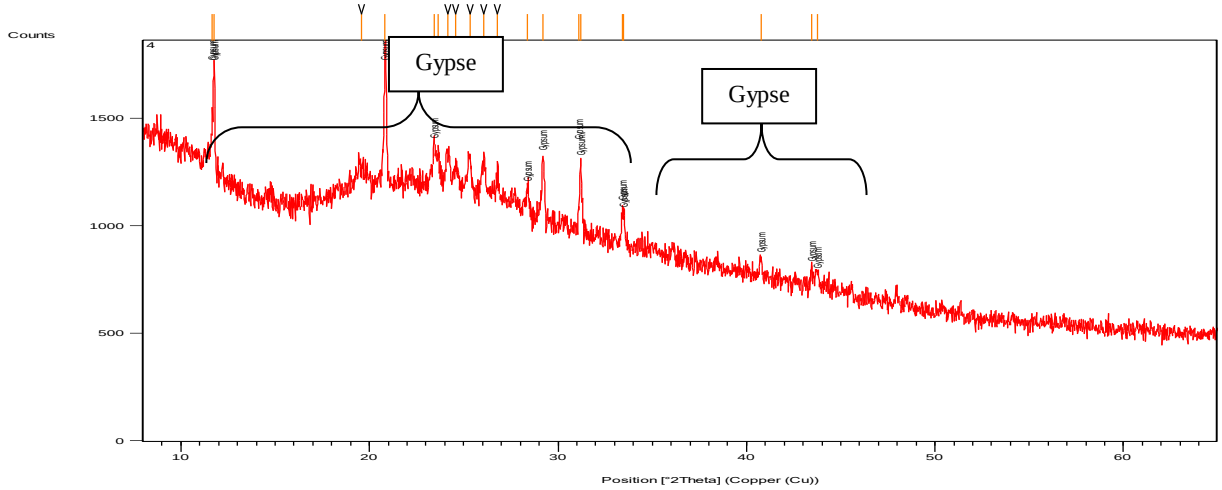


Figure 55 : Spectre DRX du précipité après traitement des eaux usées d'unité d'épilage-pelanage de la tannerie moderne

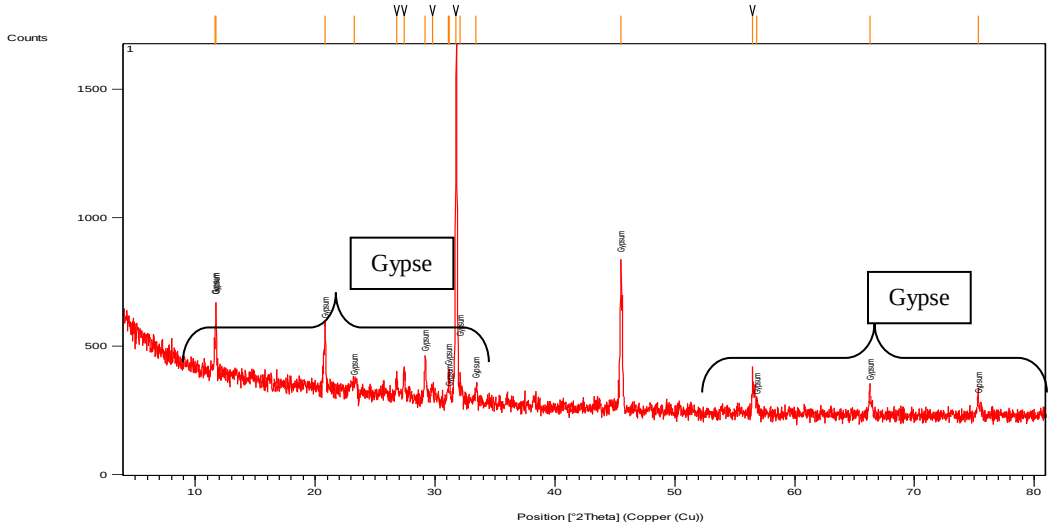


Figure 56 : Spectre DRX du précipité après traitement des eaux usées d'unité d'épilage-pelanage de la tannerie artisanale

VI.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Les images du MEB des échantillons séchés de la boue de la solution synthétique, des effluents des tanneries moderne et artisanale après leur traitement par précipitation sont illustrées aux figures 57 (a), (b) et (c).

Le microscope électronique à balayage employé est de type (MEB ou SEM pour Scaning Electron Microscopy en anglais) modèle Quanta 200, couplée à la spectroscopie à dispersion d'énergie EDS, fonctionnant à 25 kV.

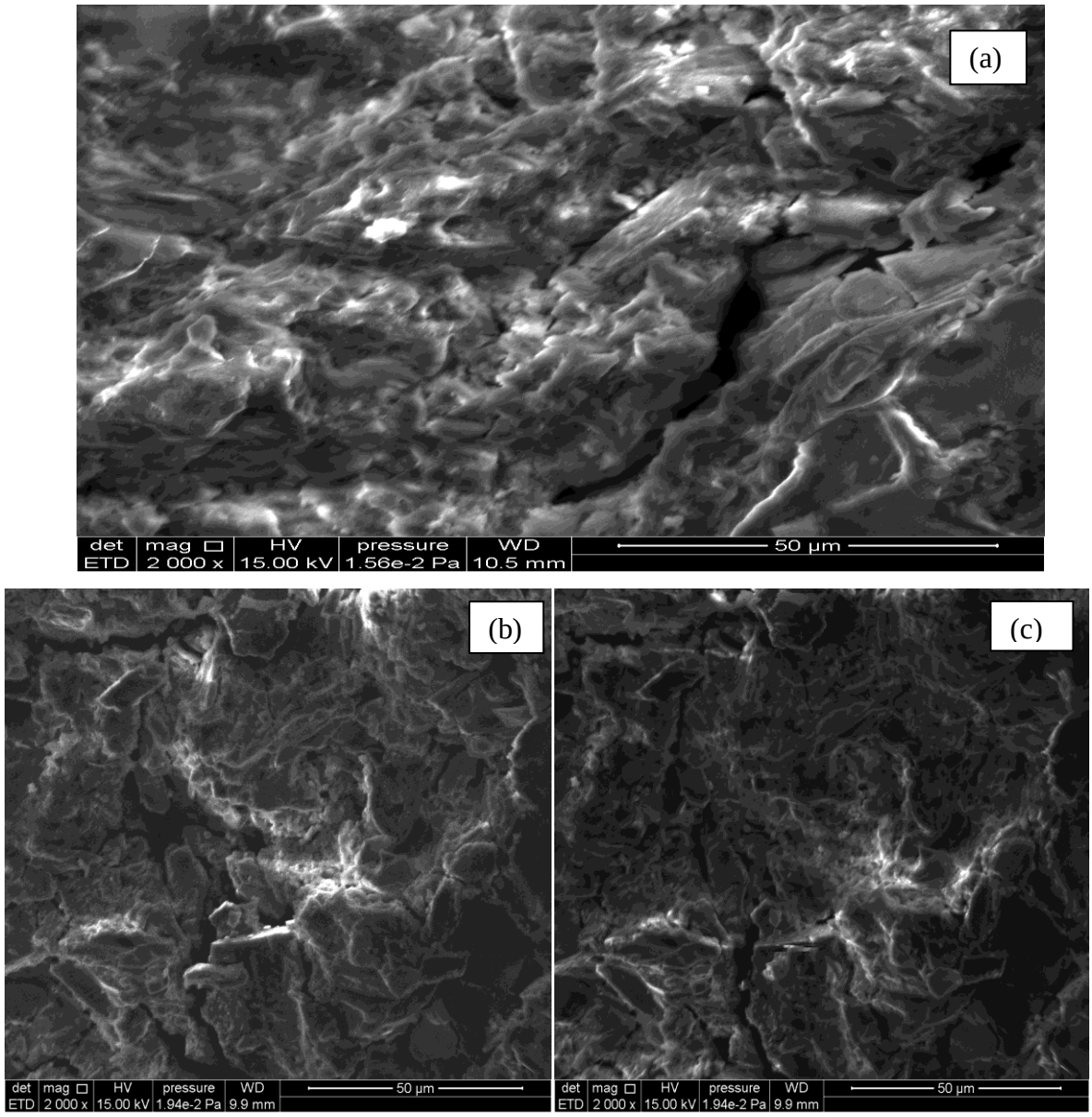


Figure 57 : Images de la Microscopie Electronique à Balayage (MEB) de la boue de traitement des eaux synthétiques (a), des eaux usées des unités d'épilage-pelanage de la tannerie moderne (b) et artisanale (c)

L'analyse morphologique montre que les particules sont de tailles différentes et irrégulières. Il y a des particules solides générées sous forme des aiguilles de longueurs variables et d'autres plus sombres avec des couches blanches expliquant ainsi la présence de gypse.

VI.4. Spectroscopie infrarouge (FTIR)

Les échantillons solides des boues ont préalablement été dilués dans du KBr pour atténuer les pertes en énergie et séchés au four à 105°C pendant 24 h. L'appareil utilisé est un spectrophotomètre BRUKER VERTEX 70. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) des échantillons a été enregistré dans la gamme 3500-400 cm^{-1} pour identifier les types de liaisons chimiques (groupes fonctionnels). L'erreur expérimentale maximale était inférieure à 3%.

Les figures ci-dessous représentent les spectres d'absorption de rayons infrarouges des boues récupérées après les différents traitements des eaux usées étudiées par précipitation de la solution synthétique (a), des effluents des tanneries moderne (b) et artisanale (c).

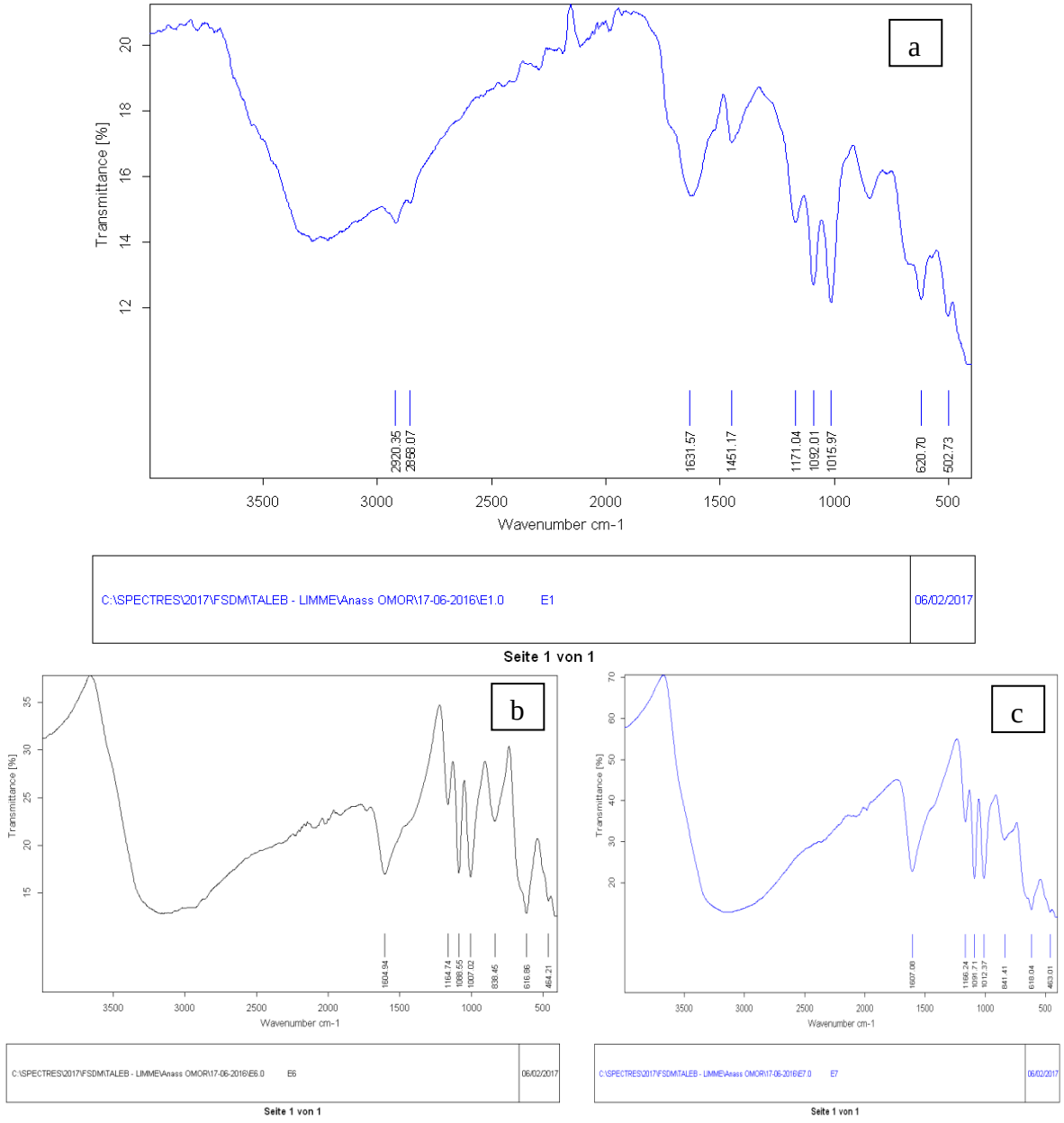


Figure 58 : Spectres FTIR des boues de précipitation des ions sulfure par le chlorure de fer

Les spectres FTIR des boues présentent :

- Une bande large et intense à 3200 cm^{-1} attribuée à la liaison OH.
- Les bandes d'absorption correspondant aux vibrations de l'ion SO_4^{2-} sont représentées à 1015,97 (a), 1007,02 (b) et 1012,37 cm^{-1} (c).
- des bandes moins intenses à 1631,70 (a), 1604,94 (b) et 1607,08 cm^{-1} (c) dues aux vibrations de déformation des molécules d'eau absorbées.
- La présence d'un moyen pic à 620,70 (a), 616,86 (b) et 618,04 cm^{-1} (c) correspondant à la vibration de la liaison OH.
- Des bandes intenses vers 1092,71 et 1171,04 cm^{-1} (a) / 1088,55 et 1164,74 cm^{-1} (b) / 101,71 et 1166,22 cm^{-1} (c) dues aux vibrations de l'élongation de la liaison S=0.

VII. Conclusion

Dans ce chapitre nous nous sommes intéressés au traitement de l'effluent en provenance des deux types de tanneries, moderne et artisanal, par précipitation.

Après des expériences avec des solutions synthétiques, l'élimination des sulfures était presque complète et dépendait de pH, la dose de Fe^{3+} et de la concentration de sulfure dans l'effluent initial. En effet, la réaction des ions sulfure avec Fe^{3+} avait l'avantage d'un changement de couleur distinct dû à la formation de FeS_2 qui était oxydé en sulfate pour former du gypse. Les diffractogrammes obtenus par DRX, les images du microscopie électronique à balayage et les spectres d'absorption de rayons infrarouge des boues récupérées après le traitement par précipitation confirment l'existence de gypsum, sachant que le dosage des ions sulfure et du sulfate montrent l'absence et l'existence de ces derniers respectivement.

L'efficacité de l'élimination des ions sulfures dépend fortement du contrôle de pH et de la concentration des ions ferriques Fe^{3+}.

À pH optimal (8,5), temps et vitesse (10 min, 150 tr / min), le traitement de chaque concentration en sulfure en utilisant les séquences suivantes 500, 1000, 1500, 2000 $mg.L^{-1}$ contenues dans l'effluent synthétique avec le dosage respectif de 0.6, 1, 1.2, 1.4 $mol.L^{-1}$ de Fe^{3+} montre une élimination des sulfures d'environ 96, 89, 90, 86% respectivement.

Les résultats optimaux du traitement des deux effluents d'unité d'épilage-pelenage de la tannerie moderne R1M et artisanal R1A montrent les résultats suivants :

- La concentration de sulfure et de DCO dans les effluents réels de R1M a été réduite d'environ 90% avec une concentration en ions ferrique Fe^{3+} de 1.4 $mol.L^{-1}$.
- Un taux d'abattement des ions sulfure de 99.97% et 99.60% de la DCO lors du couplage des deux procédés chimique et biologique qui reste supérieur par rapport au traitement chimique seul pour les eaux usées d'untés d'pilage-pelanage de la tannerie moderne.

- La concentration de sulfure et de DCO dans les effluents réels de R1A a été réduite respectivement de 96% et 98% en utilisant 0.8 mol.L^{-1} des ions ferriques Fe^{3+}.

La quantité d'ions ferriques dépend de la charge en composés sulfurés, de sorte que, lorsque la concentration en sulfures augmente, la demande en ions ferriques augmente.

Nous concluons en déclarant que le traitement par précipitation en utilisant Fe^{3+} permet l'élimination simultanée du sulfure et de la DCO dans les effluents chargées en sulfure dans les tanneries modernes et artisanales qui ont un impact sur la santé de la population. Cela peut donc être une solution alternative pour le traitement des sulfures dans les eaux usées provenant des procédés des tanneries.

Partie 3 : Etude épidémiologiques et matrice d'indicateurs environnementaux-sanitaire

L'objectif principal de cette investigation est, d'une part, de connaitre les problèmes de santé des personnes qui travaillent dans les tanneries et l'impact des produits chimiques manipulés sur leur santé via une étude épidémiologique transversale. D'autre part, nous avons essayé d'établir une association entre l'exposition à ces produits ou le contact direct avec les effluents chargés en ces produits et la survenue des symptômes Oto-Ryno-Laryngologiques (ORL) et de peaux ; eczéma en particulier.

Les informations ainsi inventoriées ont été reportées dans un système d'Information Géographique (SIG) pour avoir une cartographie liant le risque sanitaire que pourraient avoir les travailleurs exposés aux effluents des unités d'épilage-pelanage et de tannage des peaux dans les tanneries modernes et artisanales de la ville de Fès avec les taux de sulfure et du chrome ; principaux polluants de ces effluents.

Pour ce faire, nous avons scindé cette partie en deux chapitres : le premier est dédié à la description des méthodes exploitées pour atteindre nos objectifs.

Le deuxième a été consacré à la discussion des principaux résultats synthétisant les résultats de l'enquête, le lien entre les polluants des effluents des tanneries diagnostiquées de la ville de Fès et la santé des travailleurs les plus exposés. Des perspectives de recherche et des recommandations seront proposées afin d'améliorer le cadre de travail des tanneurs

Chapitre1 : Approche méthodologique

VIII. Introduction

De nombreux produits chimiques utilisés pour améliorer notre qualité de vie sont nocifs en certaines quantités et peuvent avoir un impact sur la santé et l'environnement. L'exposition quotidienne des travailleurs des tanneries à ces produits entraine leur infiltration au corps humain par inhalation, ingestion et par contact cutané direct. Chose qui augmente le risque de certaines pathologies qui conduisent à des mortalités ou des morbidités. Afin de contribuer à la réduction ou la prévention de ces risques, nous avons réalisé un état des lieux précis sur la distribution des facteurs de risque de certaines symptômes chroniques à savoir celles liées aux pathologies ORL et à la peau au sein de la population œuvrant dans le tannage des peaux d'animaux à la ville de Fès. Ensuite, nous avons étudié l'effet de deux éléments toxiques ; les sulfures et le chrome qui pourraient soit favoriser l'apparition de ces pathologies, soit contribuer à leur prévention.

Ce chapitre présente les méthodes appliquées pour établir un état des lieux des tanneries de la ville de Fès, une enquête auprès des tanneurs et plus particulièrement les travailleurs exposés aux polluants chimiques tout en précisant les variables à l'étude et l'aspect éthique, un traitement statistique des données recensées. Et enfin, nous avons indiqué les outils et les méthodes mettant en œuvre la répartition géographique des industries de tannage moderne et artisanale et l'association les données sanitaires et environnementaux.

IX. Justification de l'étude

II.1. Hypothèses

La production quotidienne du cuir augmente le nombre de différentes expositions des travailleurs dans les tanneries, et en particulier l'exposition professionnelle aux produits chimiques toxiques ; origine de certaines symptômes chroniques notamment les pathologies ORL et de peau.

II.2. Objectif principal

L'objectif principal de notre étude est d'estimer la prévalence des symptômes ORL et d'eczéma chez la population potentiellement exposée aux produits chimiques dans les tanneries de la ville de Fès modernes et artisanales et d'en rechercher les facteurs de risque.

II.3. Objectifs secondaires

- Évaluer la prévalence des maladies professionnelles chez les ouvriers des tanneries modernes et artisanales.
- Connaitre les principaux symptômes chez ces ouvriers.
- Déterminer les facteurs de risques qui sont associés aux symptômes chroniques d'ORL et de peaux.
- Analyser les associations entre les caractéristiques sociodémographiques et les symptômes des pathologies ORL et dermatologiques.
- Analyser les associations entre les symptômes et l'exposition des ouvriers.

Pour répondre à ces objectifs, un diagnostic au niveau de toutes les tanneries de la ville de Fès a été mené et a permis, d'une part, de décrire les différentes activités de chaque tannerie, le type de déchets rejetés et les paramètres les plus polluants ; et d'autre part, le mode de contact des ouvriers avec ces polluants et les symptômes des maladies dont ils souffrent que nous avons associés aux différents facteurs socio-démographiques.

X. Méthodes

III.1. Aspects organisationnels

Les travaux présentés dans cette partie de thèse ont utilisé les données de l'enquête, sur les facteurs de risque des symptômes des pathologies ORL et dermatologiques au sein des tanneries de Fès, que nous avons réalisé par le soutien du laboratoire d'Epidémiologie, Recherche Clinique et Santé Communautaire de la Faculté de Médecine et de Pharmacie de Fès.

Au cours de cette enquête, j'ai contribué à :

- La rédaction du protocole qui a été validée par directrices de thèse et le directeur du dit laboratoire
- L'élaboration du plan d'échantillonnage
- La formation des enquêteurs et la réalisation de l'enquête pilote.
- L'analyse statistique des données utilisées dans cette thèse

- L'analyse des associations entre l'exposition aux sulfures et au chrome et les symptômes des pathologies ORL et dermatologiques

III.2. Type d'enquête

Il s'agit d'une étude transversale, descriptive et analytique réalisée en Janvier 2017 auprès d'un échantillon représentatif réalisée par moi-même et des enquêteurs formés pour l'administration d'un questionnaire.

III.3. Population cible

La population cible est représentée par les travailleurs des tanneries modernes et artisanales de la ville de Fès ayant un âge supérieur à 18 ans qui sont permanents dans leur fonction et ayant signés un consentement pour participer à l'étude. Les personnes ayant été absents au moment de la passation ou ne sont pas permanent ou ayant refusé de participer à l'étude étaient considérés inéligibles.

III.4. Zone d'étude : Situation géographique

A la suite de plusieurs réunions entre les deux équipes de recherche des laboratoires LIEME de la FSDM et LERCSC de la FMP de Fès, la zone d'étude a été limitée aux lieux de travail de la population cible qui sont les tanneries modernes et artisanales de la ville de Fès.

Le nombre, l'adresse et le type de tanneries a été procuré auprès des acteurs concernés ; à savoir : la Chambre de Commerce, d'Industrie et de Services (CCISF), l'Agence Urbaine de Sauvegarde de Fès (AUSF), la Chambre d'Artisanat de la Région Fès-Meknès (CARFM) et l'Association des tanneurs.

La préfecture de Fès s'étend sur une superficie de 332 Km^2. Elle se situe dans la plaine Saiss, à mi-chemin entre Nord et Sud du Maroc. Elle est délimitée au Nord Ouest et EST de la province de Moulay Yaacoub et du sud-Ouest de la province de Sefrou. Elle est répartie en :

- 6 arrondissements urbains : Agdal, Saiss, Zouagha, Mariniyines, Fès Médina, Jnane El Ward (Figure 59),
- 2 communes urbaines : Mechouar Fès Jdid et Fès,
- 3 communes rurales : Oulad Tayeb, Ain Bida et Sidi Hrazem

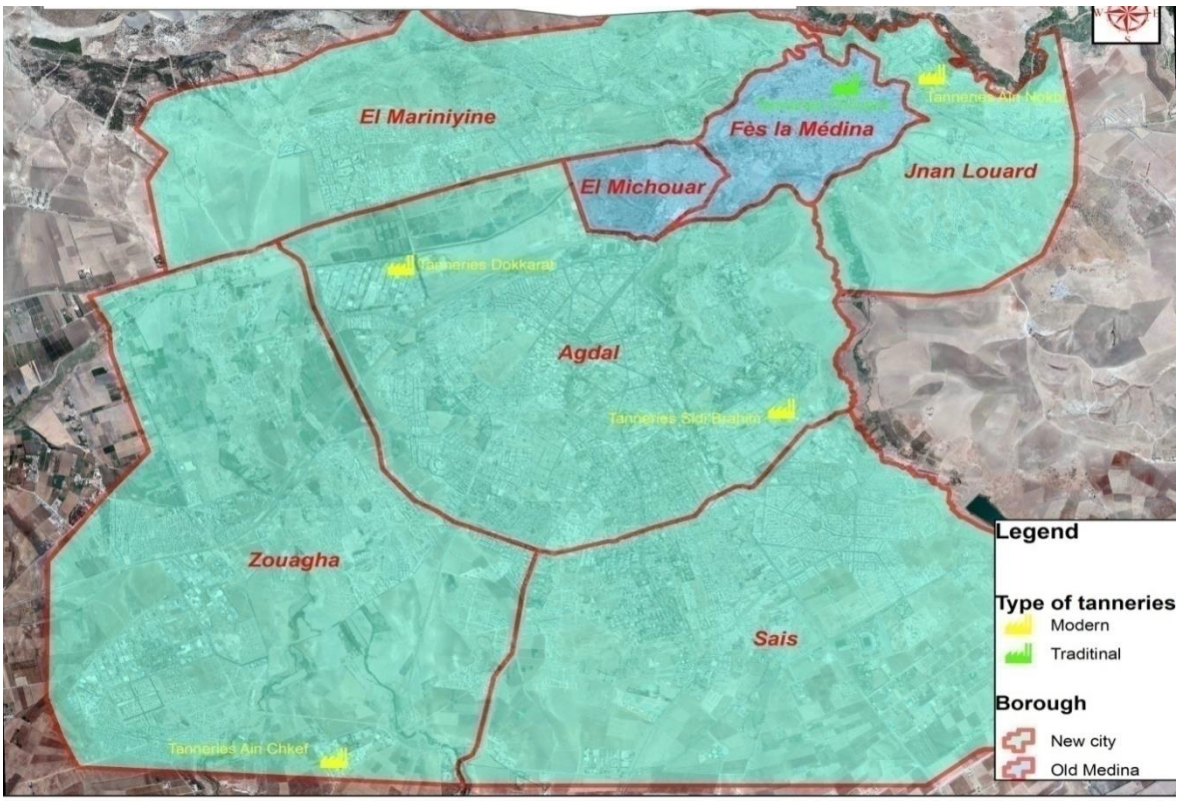


Figure 59 : Répartition Géographique de la ville de Fès

Selon les statistiques de l'année 2014 relevées auprès du Ministère de l'habitat, la population de Fès compte d'environ 1.150.131 habitants avec une densité de 3462,3 habitants/Km^2 dont la population urbaine constitue à elle seule 1 129 768 habitants. La préfecture de Fès dispose, en matière d'infrastructure sanitaire 7 hôpitaux, 34 centres sanitaires en milieu urbain et que 3 centres en milieu rural avec 2 dispensaires.

III.5. Taille de l'échantillon

Un échantillonnage aléatoire systématique a été appliqué pour sélectionner les sujets de l'étude.

La taille de l'échantillon a été déterminée pour une proportion de population unique selon la formule ci-dessous :

$$N = \Pi \times (1-\Pi) \times (\frac{Z_\alpha}{p})^2$$

Etant donné que notre effectif est limité, nous avons fait appel à une correction N1 définit par l'équation suivante

$$N_1 = \frac{N}{\left(1+\frac{N}{Q}\right)}$$

Avec :

- Zα , est la valeur de Z correspondant à α (risque de première espèce) pour une situation bilatérale,
- α, choisi en fonction du degré de confiance (1-α) désiré. Pour notre cas il est choisi à 95%.
- Π, la proportion attendue de sujets présentant une caractéristique descriptive donnée dans la population des sujets ayant une pathologie chronique
- p, l'écart d'imprécision que l'on accepte de chaque côté de l'estimation pour rendre le résultat ;
- Q, effectif de la population générale dont on extrait l'échantillon (Population cible).

En se basant sur les effets sur la santé signalés pendant la manipulation ou le contact avec les produits de tannage, nous avons utilisé une prévalence de 30% de pathologies professionnelles chez les travailleurs dans les tanneries avec un risque d'erreur ou degré de permission α= 0.05 (5%) et un écart d'imprécision p ne dépassant pas 2%. L'effectif inclut dans l'échantillon N est égale à 4532 individus.

III.6. Recueil des données

III.6.1. Support de recueil des données

Les données ont été recensées via un questionnaire que nous avons préparé en s'inspirant des travaux similaires de l'équipe épidémiologie du Laboratoire (LERCSC-FMP). Le questionnaire comprend 5 parties :

- Les données sociodémographiques (âge, sexe, milieu de résidence, niveau d'étude,…)
- Les informations concernant la profession actuelle
- Les antécédents personnels et familiaux des symptômes chronique ORL et dermiques,
- La consommation de tabac et d'alcool,
- les données sur le poste de travail, les données sur les conditions du travail, les mesures de prévention et les symptômes ORL et dermatologiques.

III.6.2. Enquêteurs

Nous sommes 3 étudiants du Laboratoire LIEME que nous avons subi une formation sur l'établissement et la réalisation d'une enquête par des médecins épidémiologistes. Cette formation nous a permis de présenter les objectifs de l'étude, de faire des simulations d'administration du questionnaire et de présenter les différentes difficultés potentielles

pouvant être rencontrées et de proposer les éventuelles solutions. Ainsi, le recueil des données a été mené par les 3 enquêteurs en même temps dans la même industrie après avoir eu l'autorisation de la part de la chambre de commerce et de l'association des tanneurs et avoir eu l'accord du comité éthique du centre hospitalier universitaire (cf.Annexe). Les enquêtes ont été basées sur le questionnement direct des ouvriers et les données recueillies ont été déclaratives. Chaque en quêteur s'est occupé d'un ouvrier.

Les enquêtes ont été supervisées par des médecins épidémiologistes du Laboratoire d'Epidémiologie, de Recherche Clinique et de Santé Communautaire de la Faculté de Médecine et de Pharmacie de Fès. Cette supervision a permis d'assurer le bon déroulement de l'enquête, la bonne qualité des données recueillies, le respect des délais de réalisation de l'enquête et de résoudre les problèmes rencontrés lors de notre enquête sur le terrain.

III.6.3. Les variables à l'étude

Les Maladies professionnelles de la peau (lésions cutanées, eczéma) et Oto-Ryno-Laryngologiques (otite, rhinite, épistaxis, baisse de l'acuité auditive, maux de tête, masse faciale, rhume, saignement de nez, congestion nasale, diminution nette de l'odorat)

Les informations personnelles et sociales et les déterminants du milieu de travail.

- Informations personnelles et sociales: âge, grade, niveau d'instruction, consommation de tabac et d'alcool, durée de l'exposition, expérience professionnelle.
- Déterminants du milieu de travail: mesures de sécurité (utilisation de masques, de bottes et de gants), section ou tâches (rivière, chaulage, tannage au chrome, tannage végétal, finition, agent de sécurité, travail de bureau, travail de terrain, technicien, tâches multiples)

III.6.4. Enquête pilote

Cette enquête pilote a permis de finaliser le questionnaire et la logistique des différentes opérations de l'étude.

III.7. Analyse statistique

Les données recueillies ont été codées, saisies par le tableau Excel puis validées avant d'être analysées.

- La première étape de l'analyse consiste en une description des différentes variables de l'étude dans l'ensemble de l'échantillon. Les résultats sont présentés sous forme des pourcentages.

- La deuxième étape est dédiée aux comparaisons des pourcentages entre les différents groupes en utilisant le test du Khi2 de Pearson afin de déterminer l'association entre les données Sociodémographiques, cliniques et paramètres environnementaux. Un test statistique

est considéré statistiquement significatif lorsque la valeur de p est inférieure à 0,05. Une valeur de p <0,05 est considérée comme significative.

Nous avons pris en considération que si un travailleur présente au moins un de ces symptômes (lésions cutanées, eczéma, champignons, otite, rhinite, épistaxis, baisse de l'acuité auditive, maux de tête, masse faciale, rhume, saignement de nez, congestion nasale, diminution nette de l'odorat), il a été considéré comme ayant un mauvaise santé; sinon, il est en bonne santé.

- L'analyse statistique des données effectuée via un logiciel de statistiques performant Statistical Package for the Social Sciences (SPSS) version.16 qui nous a permis la recherche de corrélations entre la manipulation avec des produits chimiques nocifs, conditions de travail et santé de la population cible.

III.9. Aspects éthiques

Toute information recueillie sur les individus est tenue confidentielle et anonyme. Le questionnaire de chaque ouvrier a été numéroté suivant la liste des tanneurs, un numéro a été attribué à chaque ouvrier. L'information à but d'étude est stockée au Laboratoire LIEME et est séparée des informations sur l'identité des individus.

Avant le recrutement dans l'étude, les procédures et les objectifs de l'étude ont été expliqués à chaque individu recruté et ce n'est, seulement après compréhension par l'individu et son consentement, que l'inclusion a été réalisée. Toutes les études ont été effectuées en obtenant les autorisations nécessaires auprès du comité d'éthique du centre hospitalier universitaire, de la faculté de médecine et de pharmacie de Fès (cf.Annexe).

XI. Hébergement des données sous SIG

L'outil SIG nous a servi pour l'association entre les données environnementale et sanitaire tout en en exploitant les résultats déjà trouvés dans la partie environnement et santé.

On distingue deux types de requêtes SIG, les requêtes attributaires sur leur base de données pour obtenir une table des délits correspondant à une catégorie donnée ; et les requêtes d'emplacement sur la base de données pour trouver une telle information. Ceci consiste à tracer un rectangle sur la carte dans une zone donnée pour définir le type de requête. Ce qui va nous offrir des représentations plus ou moins réaliste de l'information spatiale des objets terrestre, en se basant sur des éléments géométrique telles que : des points, des lignes, des polygones (vecteurs: modèle vectoriel) ou des maillages (modèle raster). À ces éléments est associée la base de données ou les données attributaires sous formes de tableaux où sont rangées des informations sur la qualité des eaux usées des tanneries et de leur impact sur la santé des tanneurs en exploitant les logiciels QGIS 2.8 et SPSS.16. Par ailleurs, l'utilisation

des données recensées nécessite une préparation. Leur saisie dans le système informatique SIG est tributaire d'une étude préliminaire pour les classer selon l'objectif de l'étude. L'opération débute par l'introduction de toutes les données préalablement classées dans un tableau Excel qui doit être transformé ensuite en fichier GSV lisible par le logiciel QGIS2.8 afin de réaliser une carte et avoir une distribution spatiale de toutes les données.

IV.1. Matériels et méthodes

Les logiciels de SIG offrent les outils et les fonctions pour stocker, analyser et afficher toutes les informations, ils fonctionnent sur une très large gamme d'ordinateurs connectés en réseau ou utilisés de façon autonome. Les composants de logiciel SIG sont les outils pour saisir et manipuler les informations géographiques en santé environnementale. Dans notre travail, nous avons utilisé le MobileMapper 6 qui est un collecteur de données SIG doté d'un récepteur GPS de haute sensibilité, compatible SBAS (système d'augmentation spatial offre une précision inférieure à un mètre et une correction différentielle en temps réel) et équipé du système d'exploitation Microsoft Windows Mobile (version 6). Le MobileMapper 6 est d'une conception robuste et convient à toutes les applications cartographiques mobiles. En tant que plate-forme ouverte, le MobileMapper 6 (figure 60) nous a permis de choisir le logiciel SIG compatible Windows Mobile qui nous convient (ArcGis).



Figure 60 : MobilMapper 6

La mise en œuvre et l'exploitation d'un SIG ne peut s'envisager sans le respect de certaines règles et procédures propres à chaque organisation ou étude.

Les données sont les composantes les plus importantes des SIG. Pour notre cas, nous avons introduits dans SIG les données géographiques et celles de la charge des eaux usées des tanneries en chrome et en sulfure ainsi que les résultats de l'étude épidémiologique.

IV.2. Localisation des points de jaugeage et collecte des données par MobileMapper (GPS)

La localisation des sitesde l'étude a été effectuée à l'aide de GPS. Chose qui a facilitéla possibilité de transformation des données liées à ces sites et les visualiser sur SIG et sur googl earthe sous forme de cartes thématiques.

Dans ce système de coordonnées géographiques, l'unité utilisée est Degrés, Minute, Seconde (DMS) qui a été transformée en Degré Décimal, dont la longitude est toujours négative, pour pouvoir exploiter les données en SIG. Les données ainsi géoréférencées ont été superposées sur un fond cartographique.

IV.3. Traitement des données collectées par SIG et analyse thématique

Le traitement des données par SIG englobe un large éventail d'opérations qui sont capables d'acquérir, de rassembler, de stoker, de manipuler, d'analyser, d'afficher et d'actualiser les données géographiquement référencées. Il permet aussi d'établir la liaison entre les éléments géographiques cartographiés et leurs bases de données.

Dans le cas de notre étude, la représentation des résultats regroupant la charge des eaux usées des unités opératoires en termes des ions sulfure et du chrome ainsi que ceux relatifs aux mauvais états de santé des tanneurs a eu lieu sous forme de carte thématique du SIG. Cette représentation nous a permis de visualiser et répartir géographiquement l'impact des effluents des unités opératoires les plus chargées en ions sulfure et chrome sur l'état de santé des tanneurs qui y sont en contact direct.

Les données recueillies sur l'évaluation de la qualité des eaux usées des tanneries et leurs impacts sur la santé des ouvriers ont été classées dans un tableau Excel qui est transformé ensuite en fichier lisible par le logiciel QGIS 2.8 afin d'avoir une carte et avoir une distribution spatiale de la qualité des effluents analysés, dans chaque type de tannerie moderne ou artisanale, et une répartition de l'état de mauvais santé des ouvriers exposés.

Finalement, les données de l'étude épidémiologique et de l'évaluation de la charge des effluents des deux types de tanneries en termes d'ions sulfure et chrome ont été superposées sur un fond cartographique de Google Maps dans un objectif de produire une carte thématique réunissant les données environnementales et sanitaires.

XII. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté les techniques et les méthodes utilisées pour réaliser, d'une part, une enquête épidémiologique transversale et le traitement des données recueillies pour évaluer l'état de santé des tanneurs enquêtés en exploitant les logiciel QGIS 2.8 et SPSS.16 ; et d'autre part, représenter les résultats liant la partie environnement à celle de la santé à travers une carte thématique SIG afin de visualiser et répartir géographiquement l'état de santé des ouvriers et le taux de leur exposition aux produits chimiques toxiques ; notamment aux ions chrome et sulfure.

Chapitre II : Impact des effluents des tanneries sur la santé des tanneurs de la ville de Fès

XIII. Introduction

Ce chapitre exhibe l'état des lieux des tanneries dans la préfecture de Fès et les résultats relatifs à la situation épidémiologique de deux pathologies ORL et dermatologiques chez les ouvriers exposés aux ions sulfure et chrome. Par la suite, il présente la répartition géographique de leur taux au niveau des zones des tanneries de la ville de Fès.

Enfin, nous avons exploité tous les résultats pour déterminer la répartition géographique des effluents des tanneries chargés en chrome et en sulfure dans l'environnement et les effets négatifs potentiels sur la santé humaine des ouvriers qu'ils peuvent causer en utilisant le Système d'information géographique (SIG), sous forme d'une carte thématique. Ceci grâce à un traitement cartographique du logiciel QQGIS 2.8 qui a permis de spatialiser les différentes données, informations géographiques et produire une carte rassemblant ces éléments, suivis d'un traitement statistique descriptif.

XIV. Etat des lieux des tanneries de la ville de Fès

II.1. Identification des sites d'étude

Les sites de cette étude sont les tanneries modernes et artisanales de la ville de Fès. L'étude a été réalisée du 15 Juin 2017 au 20 Aout 2017.

Les résultats du diagnostic révèlent que les tanneries sont sises uniquement dans les arrondissements urbains de la ville de Fès qui sont en nombre de 6 et ils sont présentées dans le tableau 22 avec leurs coordonnées géographiques (X, Y).

Tableau 22 : coordonnées géographique (X, Y) des tanneries modernes et artisanales

Quartier	Localisation
Dokkarat	34.044445, -5.030008
Ain chkef	33.994308, -5.014451
Sidi brahim	34.027481, -4.980806
Ain nokbi	34.063828, -4.949831
Chouara	34.066217, -4.970973

Ainsi, on distingue deux types de tanneries : modernes et artisanales. Jusqu'à l'année 2017, nous comptons 72 tanneries modernes et 1940 fosses artisanales qui sont réparties dans

7quartiers:Ain Nokbi, Dokkarat, Sidi Brahim, Ain Chkef, Ain Azleiten, Chouara et Sidi Moussa (Figure 61).

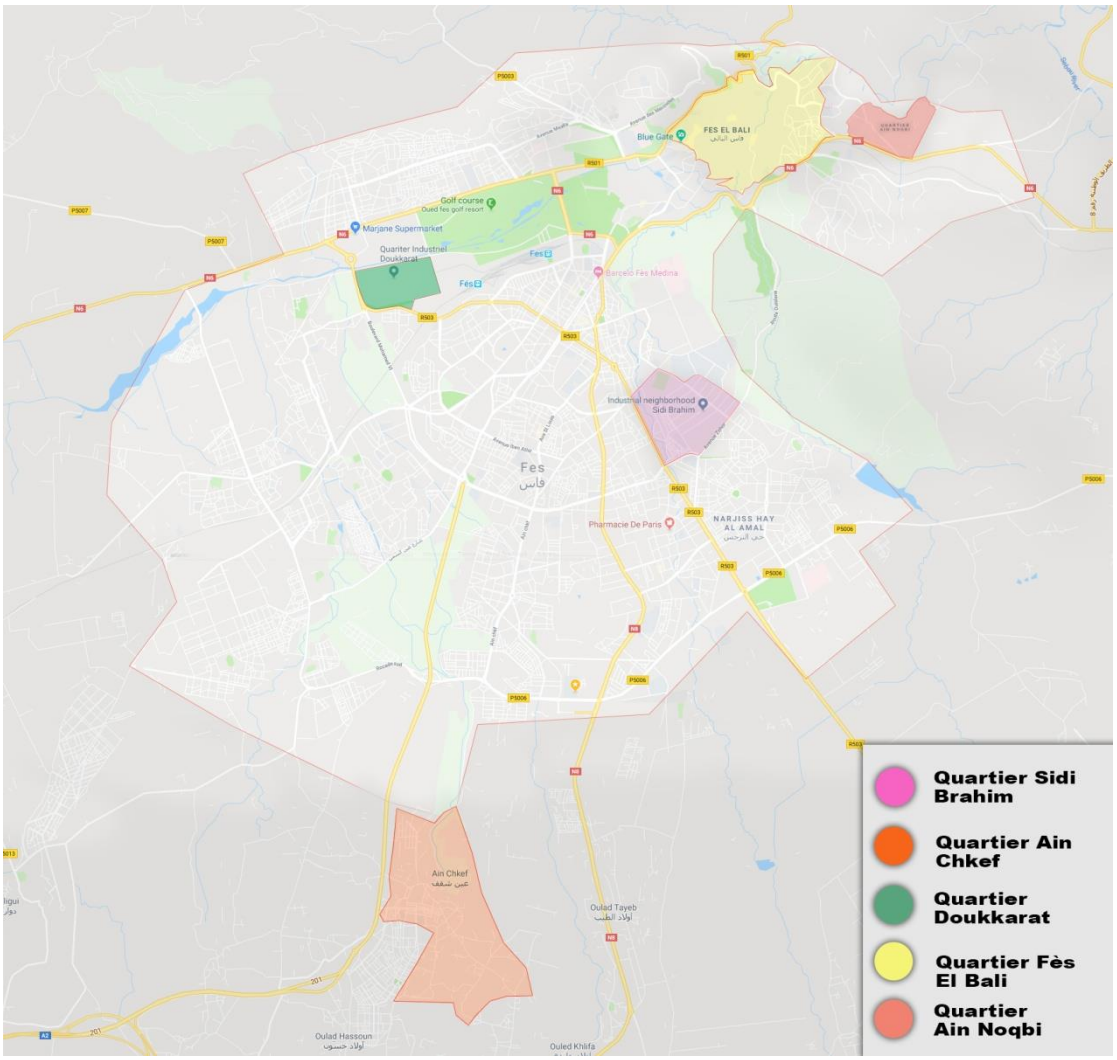


Figure 61 : Cartographie des sites d'études

Les tanneries modernes se trouvent au niveau des quartiers Dokkarat, Sidi Brahim, Ain Chkef, Ain Nokbi et celles artisanales se trouvent au sein de la Médina-Fès (Ain Azleiten, Chouara et Sidi Moussa) (tableau 23).

Tableau 23 : Répartition des tanneries modernes et fosses artisanales dans la ville de Fès

Quartier / Tanneries	**Ain Nokbi**	**Dokkarat**	**Sidi Brahim**	**Ain Chkef**
Modernes	35	14	19	4
Artisanales	**Ain Azleiten**	**Chouara**	**Sidi Moussa**	
	236	1177	527	

Ces tanneries ont une production journalière moyenne de 2.5 tonnes de peaux par jour, ce qui nécessite des quantités importantes de produits chimiques ou naturels ainsi une consommation élevée d'eau. Les peaux traitées sont de 3 types : ovins, bovins et caprins.

Les tanneries modernes utilisent de grandes quantités de produits chimiques près de 700 Kg/ tonne de peau et d'eaux près de 30 m^3 par tonne de peaux.

Les produits utilisés dans les tanneries modernes sont l'hydroxyde de sodium (NaOH), le carbonate de sodium (Na_2CO_3), le dichromate de potassium ($K_2Cr_2O_7$), la chaux ($Ca(OH)_2$), l'acide sulfurique (H_2SO_4),l'acide formique(HCOOH), le sulfure de sodium (Na_2S) et les sels de sodium et d'ammonium. Tandis que les tanneries artisanales utilisent des extraits des produits végétaux naturels comme le takaout, la farine, le son, l'huile vierge, l'écorce de mimosa, l'écorce de grenadine, l'écorce de chêne liège, les fientes de pigeon et le sulfure de sodium (Na_2S) ; 5 kg par tonne de peau. Les quantités de ces produits dépendent du type de peau traitée et de la qualité désirée qui dépend fortement de la demande du marché. En effet, les tanneries modernes consomment plus d'eau et de produits chimiques qu'aux tanneries artisanales. Les eaux usées de ces industries sont rejetées dans les cours d'eau avoisinants sans traitement au préalable, ce qui génère une charge polluante importante de ces derniers et donc un impact irréversible sur ces milieux.

Sachant que la ville de Fès est caractérisée par un système hydrographique axé sur l'Oued Fès qui s'écoule d'Ouest en Est en traversant l'ancienne médina de Fès, les oueds les plus touchés traversant les 6 arrondissements de Fès sont oued Tghat, oued Zbal, oued El Jawahir, oued El Mehraz et oued Ain Chkef (figure 62) dont la majorité vont vers Oued Fès puis Oued Sebou.

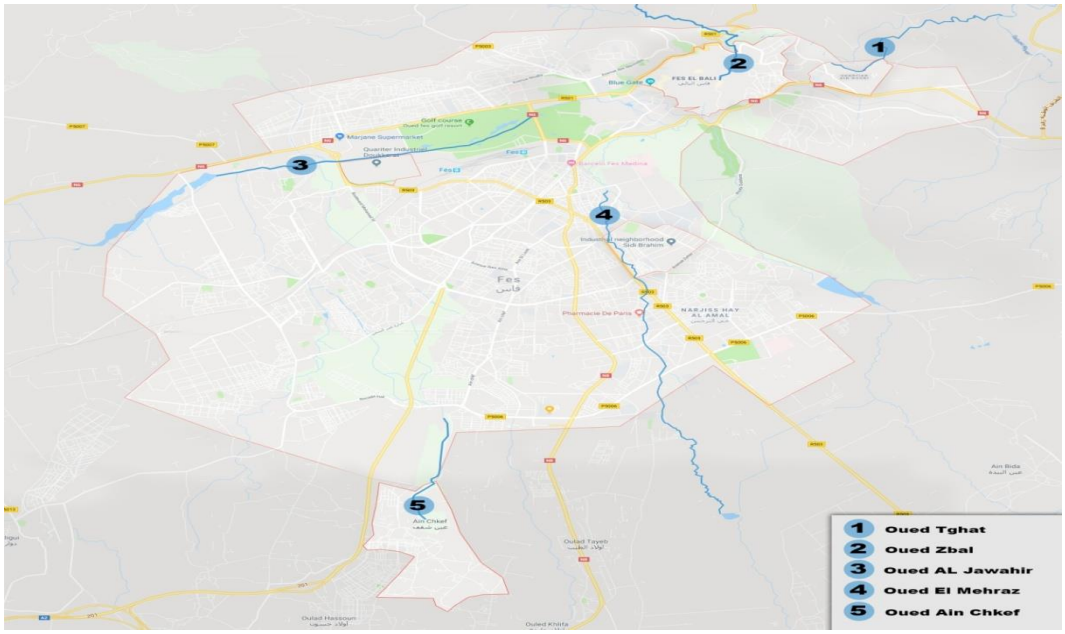
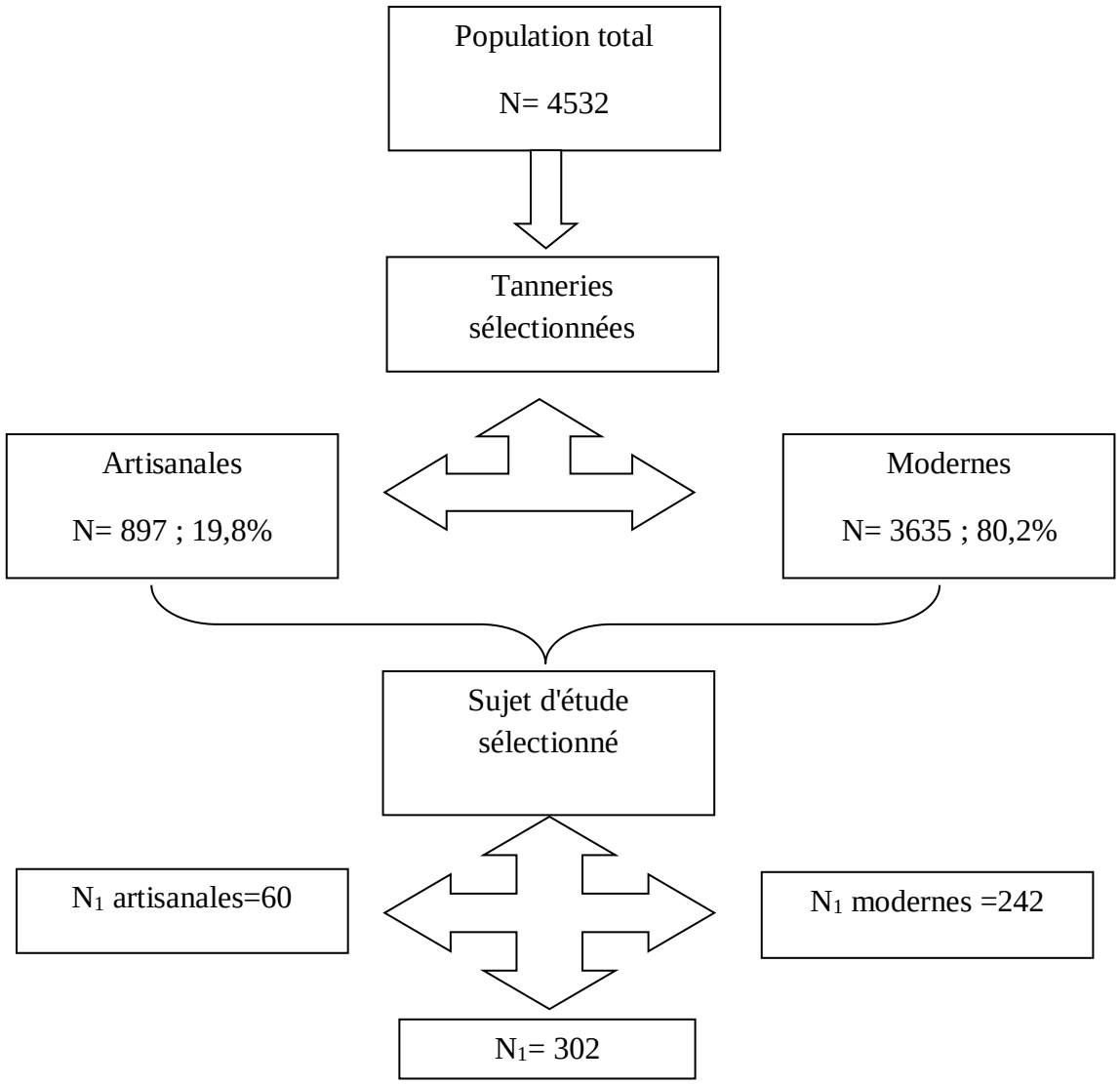


Figure 62 : Les Oueds traversant la ville de Fès et les zones où les tanneries sont situées

II.3. Echantillonnage

L'étude est réalisée sur la base d'un échantillon de 4532 personnes répartit selon les 7 zones Industrielles.

La taille d'échantillon, selon le type de tannerie, est exposée ci-dessous.



XV. Situation épidémiologique des tanneurs de la ville de Fès

III.1.Données sociodémographiques

Les résultats de l'analyse descriptive (tableau 24) montrent que l'âge des travailleurs dans les tanneries varie entre 21 et 65 ans, le groupe d'âges 41-50 ans avec un total de 27% constitue la majorité des répondants pour les ouvriers des tanneries modernes contre 6% pour la population des tanneries artisanales. La répartition des tranches d'âge entre les tanneries modernes et artisanales n'était pas statistiquement significative.

Pour le grade, 54% de la population étudiée sont des ouvriers et 14% sont des techniciens pour les tanneries modernes contre 16,6% des ouvriers dans les tanneries artisanales.

Les grades gérant et gardien représentaient 1,3 et 1,7% des sujets de l'étude pour les tanneries moderne contre 2 et 0,7% pour les tanneries artisanales respectivement.

Tableau 24 : Caractéristiques sociodémographiques des travailleurs dans les tanneries modernes (PTM) et artisanales (PTA)

Informations personnelles et sociales		PTM (%) n= 242	PTA (%) n= 60	p	Total n= 302
Age	21-30	17,5	2,3	0,066	19,9
	31-40	14,2	6,3		20,5
	41-50	27,5	6,3		33,8
	+50	20,9	5		25,8
Grade	Directeur	1,7	0	<0,001	1,7
	Gérant	1,3	2		3,3
	Ouvrier	54,3	16,6		70,9
	Gardien	1,7	0,7		2,3
	Secrétaire	4,3	0		4,3
	Technicien	14,2	0		14,2
	Chauffeur	1,3	0		1,3
	Agent Commercial	1,3	0,7		2
Niveau d'étude	Analphabète	24,5	4,3	<0,001	28,8
	Primaire	19,2	6,6		25,8
	Secondaire	25,5	5		30,5
	Supérieure	9,6	0,7		10,3
	Ecole coranique	1,3	3,3		4,6
Tabac	Oui	18,5	5,7	0,248	24,2
	Non	61,6	14,2		75,8

En ce qui concerne le niveau d'éducation de la population étudiée 24,5% étaient des analphabètes dans les tanneries modernes contre 4,3% dans les tanneries artisanales. 19,2% avaient un niveau primaire contre 6,6% ; 25,5% le niveau secondaire contre 5% ; 9,6% le niveau supérieur contre 0,7% et 1,3% ont suivi leur formation à l'école coranique contre 3,3%.

Dans la population étudiée, l'analphabétisme, l'enseignement primaire, secondaire constituent le pourcentage le plus élevé de niveau d'études des travailleurs dans les tanneries.

Toute la population étudiée ne consomme pas d'alcool alors que 18,5% fument des cigarettes dans les tanneries modernes contre 5,7% dans les tanneries artisanales.

III.2. Informations sur la profession de tannage

Nous notons à partir du tableau 25 que la majorité des travailleurs ont plus de 10 ans d'expérience, 39.4 et 4% de la population des tanneries modernes et artisanales respectivement.

Tableau 25 : Caractéristiques des personnes enquêtées, au niveau des deux populations d'étude (PTM et PTA), Fes, Maroc

Information on tanning		PTM (%) n= 242	PTA (%) n= 60	p	PT n= 302
Année d'expérience	10 années	39.4	4	<0,001	43.4
	> 10 années	40.7	15.9		56.6
Durée d'exposition	8 h	51.7	17.9	<0,001	69.6
	> 8h	28.5	2		30.5
Mesure de sécurité	Oui	42,7	15,2	0,001	57,9
	Non	37,4	4,6		42,1
Tâches	Exposée	56.3	12.3	0.131	68.6
	Non exposée	23.8	7.6		31.4

Presque toute la population étudiée des tanneries modernes travaille 8 heures avec un total de 51.7% contre 17.9% des travailleurs dans les tanneries artisanales.
Seulement 28,5% et 2% travaillent plus de 8 heures dans la population étudiée pour les tanneries modernes et artisanales respectivement.

Quant au pourcentage de travailleurs qui font des tâches exigeant leur exposition aux produits chimiques, il est de 56,3% dans les tanneries modernes contre 12,3% dans les tanneries artisanales.
Il n'y a pas de différence significative entre la population des deux types de tanneries pour les travailleurs exposés et non exposés.

III.3. Tâches exercées

L'analyse du tableau 26 montre que 4% et 21,5% de la population des tanneries modernes travaillaient dans la tâche de rivière et à l'unité d'épilage pelanage contre 1,3% et 4,6% pour les travailleurs des tanneries artisanales.

Tableau 26 : Catégories des tâches dans les tanneries modernes et artisanales sélectionnées

Tâche	PTM (%) n= 242	PTA (%) n= 60	p	PT n= 302
Rivière	4	1,3	0,396	5,3
Epilage-pelanage	21,5	4,6	0,353	26,2
Tannage au chrome	6,6	0	0,010	6,6
Tannage Végétal	0	2,3	< 0.001	2,3
Finissage	5,3	1,3	0,589	6,6
Gardien	1,7	0,3	0,659	2
Bureau	6,3	0	0,013	6,3
Chantier	2,6	3	0,002	5,6
technicien	1,7	0	0,328	1,7
Multitâches	30,5	6,3	0.224	36,8

6,6% travaillaient dans la tâche de tannage au chrome et 2,6% effectuaient le tannage végétal.

L'analyse descriptive montre que 5,3%, 1,7%, 6,3% des travailleurs travaillaient dans les tâches de finissage, gardien et bureau pour les tanneries modernes.

2,6% et 3% effectuaient la tâche de chantier pour les tanneries modernes et artisanales respectivement, et seulement 1,3%sont chargés de la tâche de finissage au sein des tanneries artisanales.

La plupart des ouvriers travaillent à l'unité d'épilage-pelanage avec un pourcentage de 26% et 30% des ouvriers effectuaient presque toutes les tâches dans la population des tanneries modernes contre 6.3% dans les tanneries artisanales.

Il y a une différence significative entre la population des tanneries concernant les tâches de tannage au chrome, tannage végétal, bureau et chantier.

III.4. Résultats descriptifs des symptômes

Le tableau 27 montre la distribution des différents symptômes chez les travailleurs des tanneries Modernes et Artisanales

Tableau 27 : Pourcentage des principales pathologies chez les deux populations

Symptômes	**PTM (%)**	**PTA (%)**	**p**	**PT**
Angines	10,6	9,6	< 0.001	20,2
Otites	9,3	4,6	0,019	13,9
Rhinite	28,5	7	0,533	35,4
Epistaxis	16,6	6,3	0,053	22,8
Baisse ressentie de l'acuité auditive	8,3	3,3	0,127	11,6
Saignement de nez	46,7	8,6	0,027	55,3
Nez bouché	48	10,3	0,155	58,3
Maux de tête	23,2	7,6	0,105	30,8
Baisse nette de l'odorat	44	9,9	0,292	54
Masse au visage	4	1,3	0,396	5,3
Rhume	37,4	9,9	0,376	47,4
Symptômes	PTM (%)	PTA (%)	p	Total
Lésions cutanées	13,2	6	0,017	19,2
Eczéma	26,5	0	< 0.001	26,5
Mycoses	14,6	3,6	0,554	18,2

Les symptômes surtout le nez bouché, est rencontré chez 48 et10% des ouvriers qui travaillent dans les tanneries modernes et artisanales respectivement.

Une baisse nette de l'odorat et saignement de nez sont rapportées successivement par 44% et 46.7% des travailleurs des tanneries modernes contre 9.9%et 8,6% pour l'artisanale.

Le symptôme d'eczéma est rencontré chez 26.5% d'ouvriers dans les tanneries modernes.

III.5. Association entre l'exposition et le risque d'avoir un mauvais état de santé

Nous avons étudié l'association entre l'état de santé et l'âge, la durée d'exposition, les années d'expérience, le type de tanneries et la population exposée / non exposée.

Le tableau 28 montre que la majorité des travailleurs ayant une mauvaise santé ont plus de 41 ans. Nous constatons que la répartition par âge des personnes interrogées en fonction de leur état de santé et du type de tannerie est significative.

Tableau 28 : Effet de l'âge, du temps d'exposition, des années d'expérience, du type de tanneries et de la population exposée / non exposée sur la santé.

Informations sur la profession de tannage		Bonne santé	Mauvaise santé	p
Age	21-30	6	14.2	0.05
	31-40	7.6	12.9	
	41-50	8.6	24.8	
	+50	4.6	21.2	
Type de tanneries	Modern	21.5	58.6	0.559
	Artisanal	5.3	14.6	
Année d'expérience	10 ans	14.9	28.5	0.007
	>10 ans	11.9	44.7	
Durée d'exposition	8 h	17.5	52	< 0.001
	>8 h	9.3	21.2	
Tâches	PE	0	69.5	< 0.001
	PNE	26.9	3.6	

Nous révélons aussi que les personnes ayant une mauvaise santé vivent tous les temps d'exposition et toutes les années d'exercices dans les deux types de tanneries. De même, 52 et 44,7% de la population étudiée de mauvaise santé travaillaient respectivement 8 heures et plus de 10 ans dans les tanneries.

De ces résultats, nous avons noté qu'il existe une relation directe et significative entre l'état de santé, la durée de l'exposition et les années de travail.

Le pourcentage le plus élevé de cas de mauvaise santé est observé chez les tanneurs travaillant dans les tanneries modernes avec 58,6% contre 14,6% chez les tanneries artisanales que ceux qui exécutent les tâches exposées dans les tanneries modernes et artisanales. La différence entre les deux cas de mauvaise santé et de bonne santé chez la PTM et chez la PTA est significative (p = 0,000).

III.6. Discussion

Fès est la capitale de transformation du cuir au Maroc avec un estimé de 4532 travailleurs au secteur de tannage, dont le grand facteur de risque est l'exposition professionnelle au sulfure et au chrome. Le nombre d'échantillons de la population sélectionnée est de 302.

Durant cette étude, nous avons décrit les relations entre l'âge, les années d'exercices, la durée d'exposition, le grade, les différentes tâches exercées et le risque sur la santé.

Cependant, en termes de pourcentage, les cas ayant une mauvaise santé ont été de58.6% et 14.6% constitués des ouvriers qui travaillent dans les tanneries modernes et artisanales respectivement.

L'étude sur les employés des unités des tanneries ont présenté des résultats variés. L'enquête sur la santé a révélé que le pourcentage le plus élevé des symptômes était le nez bouché avec (46,7% chez la PTM et 8,6% chez PTA), nous avons également trouvé des symptômes plus élevés dans les pathologies dermatologiques surtout de type d'eczéma (26,5%) chez la population des tanneries modernes. Ceci pourrait être expliqué par l'utilisation et le contact direct avec les effluents générés, dont les concentrations en sulfure et en chrome dépassent largement les normes Marocaines.

Néanmoins, des pourcentages plus élevés ont été observés dans d'autres tanneries. Il s'avère judicieux de rappeler que ces expositions dans l'étude ont été liées aux réponses des employés des différentes unités de tannerie. Par ailleurs, les symptômes observés chez les travailleurs dans les tâches d'épilage-pelanage, tannage et multitâches dans les tanneries modernes et artisanales ont été supérieurs à ceux des autres tâches. Ce n'est pas surprenant puisque la plupart des activités de travail, observées dans cette étude, ont un potentiel plus élevé pour générer et libérer des quantités importantes de sulfure dans l'air et dans les cours d'eau. La plupart des travailleurs ont été en contact direct avec l'eau contaminée par les produits chimiques dans certaines unités du processus de transformation de la peau. En particulier, ce sont les travailleurs dans les unités d'épilage-pelanage et tannage qui sont exposés à des concentrations de sulfure et de chrome plus élevées. La même remarque a été démontrée dans une autre étude et a prouvé que l'eau était génotoxique (Matsmato, 2006).

Ce travail représente le premier rapport montrant une augmentation significative de quelques symptômes (Saignement de nez et eczéma etc.) au niveau des employés des tanneries de la

ville de Fès travaillant dans les unités de production et étant exposé professionnellement à de multiple agents chimiques.

XVI. Association entre les paramètres environnementaux et sanitaire

IV.1. Association des données

Le tableau 29 résume la caractérisation des eaux usées des tanneries modernes et artisanales en termes de S^{2-} et Cr et l'état de santé des tanneurs exposés (TE) et non exposés (TNE).

Tableau 29 : Concentrations des ions S^{2-}et Cr total dans les eaux usées des unités d'épilage-pelanage et de tannage et état de santé des tanneurs.

Tâches	**Bonne santé (%)**	**Mauvaise santé (%)**	**Sulfure (mg/L)**		**Chrome (mg/L)**	
			Moderne	Artisanale	Moderne	Artisanale
TE	0	68.5	1570.94	829.55	1528,9	0
TNE	26.8	4.6	0	0	0	0

L'analyse des résultats illustrés dans tableau 30 montre que le symptôme eczéma apparait que pour les ouvriers qui travaillent dans les tanneries modernes avec un pourcentage de 26,5% car ils sont en contact direct avec le chrome qui est déjà évalué avec une concentration de 1528,9 $mg.L^{-1}$ dans les eaux usées d'unité de tannage des tanneries modernes.

Concernant les symptômes ORL et d'après le tableau 30, ce symptôme apparait avec 46,7% chez les tanneurs des tanneries modernes contre 10,3 % pour ceux des tanneries artisanales. Ces deux types des tanneries traitent la peau avec le sulfure de sodium(Na_2S) au cours de l'opération d'épilage-pelanage. Les eaux usées de cette unité sont caractérisées par une concentration en sulfure de 1570.94 mg/L et 829.55 mg/L pour les tanneries modernes et artisanales respectivement.

Tableau 30 : Association entre les problèmes de santé et les paramètres environnementaux

Symptôme	PTM (%)	PTA (%)	Cr(mg/L)		S^{2-}(mg/L)	
			Moderne	Artisanal	Moderne	Artisanal
Eczéma	26,5	0	1528,9	0	1570.94	829.55
ORL	46,7	10,3				

VI.2. Carte dynamique environnement santé

Nous avons repris les données concernant l'évaluation des eaux usées des unités d'épilage-pelanage et de tannage des tanneries modernes et artisanales et leurs impacts sur la santé, ainsi que leurs coordonnées géographique (X, Y), puis nous les avons représenté dans un tableau

Excel. Par la suite, nous les avons traité sous le logiciel SIG. Les résultats obtenus sont illustrés dans la figure 63. Cette figure nous permet d'approcher la répartition spatiale de la pollution des eaux usées des tanneries chargées en chrome total et en sulfure et des tanneurs exposés et par conséquent délimiter les zones a risque de pollution.

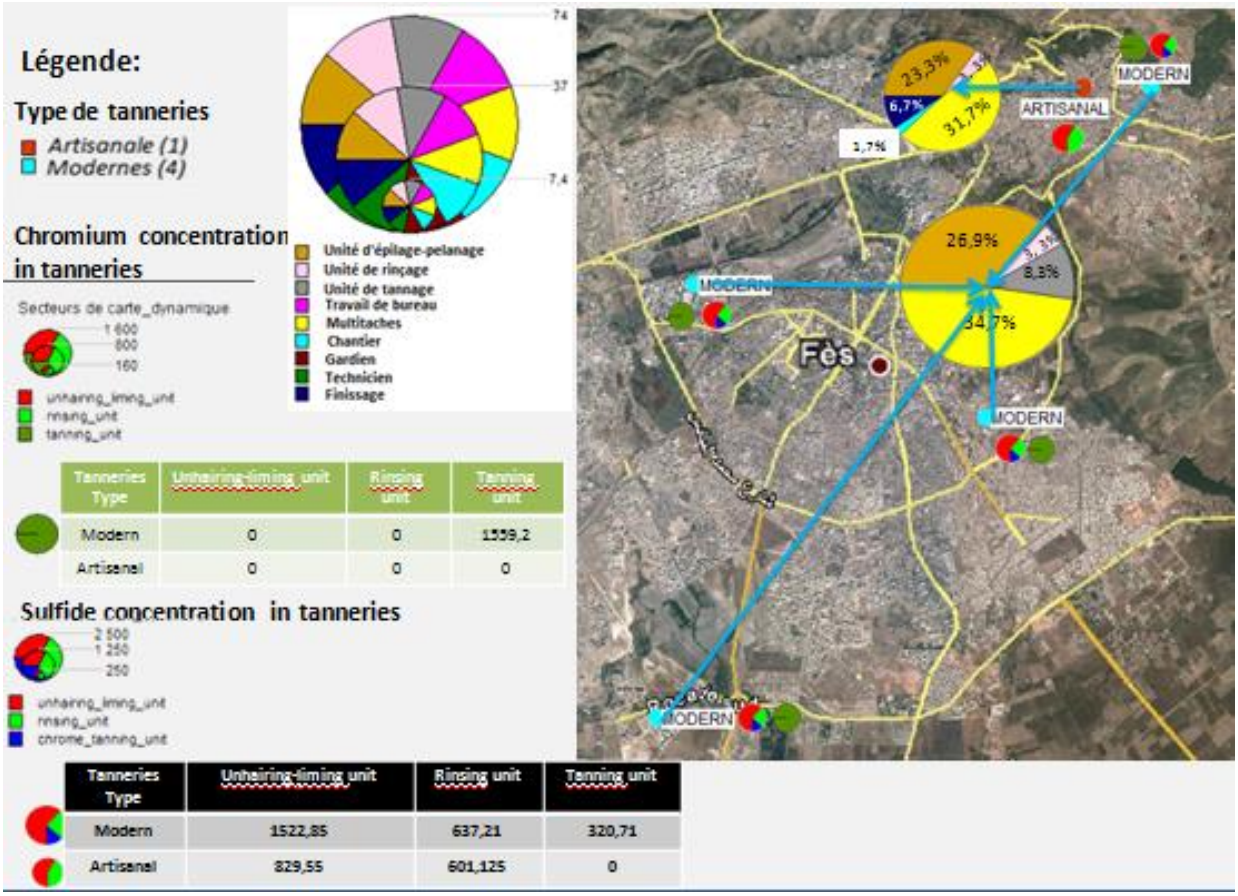


Figure 63 : Carte dynamique eaux usées des tanneries modernes et artisanales de la préfecture de Fès et santé des travailleurs

En analysant les différentes zones caractérisées par une qualité globale mauvaise en termes de sulfure et du chrome, nous enregistrons qu'elles ont un fort impact sur la santé des travailleurs car ils sont exposés aux ions chrome VI et des ions sulfure S^{2-} dans les effluents des tanneries, travaillent plus de 10 h et ne portent pas des moyens de sécurité.

L'analyse de la figure 63 montre que la qualité chimique en termes de sulfure et du chrome est mauvaise sauf pour la tannerie artisanale qui a une bonne qualité chimique en termes de chrome car ils n'utilisent pas ce produit toxique dans l'étape de tannage.

Le tableau 31 illustre également l'impact de ces eaux chargées en chrome et en sulfure sur la santé des travailleurs dans les tanneries modernes et artisanales et dénote que les pourcentages les plus élevés des cas de mauvaise santé sont observés chez les tanneurs qui effectuaient les tâches d'épilage-pelanage (PTM= 26.9% contre PTA= 23.3%) et multitâches (PTM= 34.7%

contre PTA= 31.7%) dans les populations des tanneries modernes et artisanales. La différence entre les deux cas de mauvaise et bonne santé chez la PTM et PTA est significative (p<0,001).

Tableau 31 : Impact des eaux usées chargées en chrome et en sulfure sur la santé des tanneurs dans les tanneries modernes et artisanales.

Population tannerie	Tâche	Mauvaise santé (%)	Bonne Santé (%)	Total	p
PTM	Bureau	0	11,2	11,2	<0,001
	Multitâches	34,7	0	34,7	
	Rivière	3,3	0	3,3	
	Epilage-pelanage	26,9	0	26,9	
	Tannage au chrome	8,3	0	8,3	
	Chantier	0	5	5	
	Gardien	0	2,1	2,1	
	Technicien	0	2,1	2,1	
	Finissage	0	6,6	6,6	
PTA	Bureau	0	1,7	1,7	
	Multitâches	31,7	0	31,7	
	Rivière	3,3	3,3	6,7	
	Epilage-pelanage	23,3	0	23,3	
	Tannage végétal	6,7	5	11,7	
	Chantier	1,7	15	16,7	
	Gardien	0	1,7	1,7	
	Technicien	0	0	0	
	Finissage	6,7	0	6,7	

XVII. Conclusion

En guise de conclusion et d'après les résultats de l'enquête épidémiologique transversale que nous avons menée auprès des travailleurs des tanneries modernes et artisanales, nous avons constaté que près de la moitié des travailleurs avaient des expositions excessives aux produits chimiques dans les tanneries de la préfecture de Fès (Maroc). Nous avons constaté qu'il existe une forte corrélation positive entre l'exposition des tanneurs aux produits chimiques et état de santé, ainsi qu'une faible corrélation négative entre années d'exercices et état de santé.

Ces expositions avaient des effets significatifs sur leur santé, chose qui a été confirmée par la forte charge des eaux usées des différentes unités opératoires des deux types de tanneries en polluants.

L'étude cartographique par SIG a montré que le sulfure et le chrome ont des effets néfastes sur la santé et sur l'environnement. En effet, l'utilisation des Systèmes d'Information Géographique (S.I.G) constitue une nouvelle approche pour la spatialisation de l'information, le suivi de l'impact des rejets des tanneries sur la santé, l'élaboration et la mise à jour des cartes de la distribution spatiale des paramètres de qualité des eaux des tanneries et de l'état de santé des tanneurs.

Grâce à cette étude, nous avons pu mettre en forme, contrôler et valider une base de données de qualité des eaux usées des différentes unités opératoires des tanneries. L'analyse statistique de la base de données finale montre que les tanneurs qui travaillent dans les unités d'épilage-pelanage et de tannage et ceux qui effectuent plusieurs tâches à la fois ont une mauvaise santé car ils sont en contact direct avec le sulfure, le chrome et les eaux usées rejetées de ces unités opératoires.

Ces effluents présentent une pollution chimique de moyenne à importante qui pourrait causer de sérieux problèmes de santé. Donc il est temps d'encadrer les ouvriers et exercer un contrôle strict de la sécurité de l'hygiène et de la santé dans ce secteur.

Conclusion Générale

Le tannage est un processus compliqué et laborieux, utilise des produits chimiques toxiques dont le type et la quantité dépendent du type de la peau traitée et de la qualité du produit fini, cuir, désirée. C'est le procédé le plus utilisé au Maroc. Cependant, la méthode de tannage végétale est considérée comme la plus respectueuse de l'environnement. Les deux procédés consomment de grandes quantités d'eaux et en génèrent 95% sous forme d'eaux usées chargées de produits non fixés déversées dans le milieu récepteur sans traitement au préalable. Avec des ressources limitées de la sécurité, cette pollution pourrait affecter un grand nombre de personnes qui travaillent dans les deux types de tanneries.

Ce travail de recherche a débuté par un diagnostic approfondi au niveau des tanneries de la préfecture de Fès afin d'avoir toutes les données à tous niveaux : produits chimiques utilisés et leur quantité, eau consommée, fréquence de travail, taux de production de cuir par jour, conditions de travail, mesures de sécurité prises en considération,….Il a un double objectif :

-Minimiser voire éliminer la concentration des ions sulfure dans les eaux usées des unités d'épilage-pelanage des tanneries modernes et artisanales par précipitation avec le chlorure ferrique puis par réacteur séquentiel SBR, et

- identifier l'impact de ces polluants sur les travailleurs dans ce secteur.

Pour ce faire, nous avons dans un premier lieu évalué la charge polluante des effluents de toutes les unités opératoires des deux types de tannerie, identifie l'unité la plus polluante et ensuite proposé deux méthodes de traitement de ces effluents ; chimique et biologique tout en optimisant les paramètres déterminants. Les boues issues des traitements ont été caractérisées par des analyses chimiques et spectroscopiques.

Dans un deuxième temps, nous avons réalisé une étude épidémiologique transversale pour évaluer l'état de santé des travailleurs dans les tanneries modernes et artisanales de la préfecture de Fès.

Les résultats trouvés, nous ont servi pour réaliser une cartographie spatiale, moyennant les outils SIG, afin de les corréler avec la répartition géographique des états de santé des travailleurs causés par la pollution des effluents des tanneries modernes et artisanales

Les résultats du diagnostic enregistrent qu'il existe dans la préfecture de Fès 72 tanneries modernes et 3 tanneries artisanales réparties sur 7 quartiers de la ville de Fès. Les deux types de tanneries emploient respectivement 3635 et 897 personnes. Elles consomment environ 28 à

30 m^3 d'eaux et déversent entre 25 et 28 m^3 d'eaux usées par tonne de peaux traitées dans les cours d'eaux avoisinants Oued Tghat, Oued Zbal, Oued El Jawahir, Oued El Mehraz et Oued Ain Chkef qui vont vers la fin vers Oued Fès puis Oued Sebou.

Les produits utilisés dans les tanneries modernes sont des bases, des acides et des sels. Les plus nocifs pour l'environnement et la santé sont les sels de dichromate de potassium ($K_2Cr_2O_7$) et de sulfure de sodium (Na_2S).La quantité de produits chimiques consommés pour traiter une tonne de peau est d'environ 680 kg. Alors que les tanneries artisanales utilisent des produits naturels et un seul produit chimique, le sulfure de sodium à raison de 5 kg par tonne de peau.

La caractérisation physicochimique des effluents des différentes unités opératoires de traitement de la peau montre une charge organique très élevée qui dépend fortement du procédé de traitement et des produits utilisés dans chaque unité. Cette charge dépasse la valeur limite générale de rejet des eaux usées dans le milieu récepteur.

Les effluents des unités d'épilage-pelanage et de bains de chaux sont très basiques et les plus chargées en sulfures, en plus de leur charge élevée en matières organiques non biodégradables.

Toutefois, nous notons que les eaux usées des tanneries artisanales sont d'une charge polluante à moindre degré que celles provenant des tanneries modernes ; elle est presque de 1/10.

Le Suivi spatio-temporel de la concentration d'ions sulfure et de la charge organique evaluée par mesure de la DCO dans les tanneries moderne et artisanale ont la même tendance d'évolution et nous permettent de transcrire une charge très élevée en ions sulfure pendant les mois d'Octobre, Novembre et Décembre (période de l'Aid Al Adha) et en charge organique pendant la période estivale connue par les fêtes.

Ainsi la variation de ces charges dépend majoritairement des activités de production du cuir.

Le traitement des eaux usées synthétiques ou réelles par précipitation est examiné dans diverses conditions de pH, de dose du chlorure ferrique, du temps d'agitation et de la vitesse d'agitation.

Avec les solutions synthétiques, l'élimination des sulfures était presque complète et dépendait de la concentration des ions ferriques (Fe^{3+}) et de la concentration de sulfure dans l'effluent initial. En effet, la réaction des ions sulfure avec Fe^{3+} avait l'avantage d'un changement de couleur distinct dû à la formation de FeS_2 qui était oxydé en sulfate pour former du gypse.

À pH optimal de 8.5, temps et vitesse (10 min, 150 tr / min), le traitement de chaque concentration en sulfure : 500, 1000, 1500, 2000 $mg.L^{-1}$a eu lieu efficacement par des doses respectives de 0,6, 1, 1,2, 1,4 $mol.L^{-1}$ de Fe^{3+}d'environ 90%.

Les résultats optimaux du traitement des deux effluents d'unités d'épilage-pelanage des tanneries moderne R1M et artisanal R1A montrent que la précipitation a permis de réduire 90% de leur charge. Son couplage par le traitement biologique SBR a éliminé presque la totalité d'ions sulfure et de la charge organique dans les effluents de la tannerie moderne.

Les résultats de l'enquête épidémiologique transversale, menée auprès des 302 travailleurs sélectionnés parmi les 4532 tanneries modernes et artisanales, montrent que les risques sont multiples et les symptômes observés sont divers dans les deux types de tanneries. Les symptômes les plus rencontrés sont le nez bouché (58.3%), saignement de nez (55.3%), baisse nette de l'odorat (54%) et eczéma (26.5%). Cette étude a révélé que près de la moitié des travailleurs sont fortement exposés aux produits chimiques dans les deux types de tanneries de la ville de Fès (69.5%), la majorité des travailleurs ayant une mauvaise santé ont plus de 41 ans (46%) et ont des années de travail plus de 10 ans (44.7%). Ces expositions ont des effets importants sur leur santé. Ceci a été confirmé d'une part, par la charge polluante des eaux usées, en particulier des sulfures et du chrome dans la majorité des unités opératoires des deux types de tanneries ; et d'autre part, par l'apparition des symptômes de l'eczéma et des troubles d'ORL recensés des 302 travailleurs enquêtés qui sont très annoncés respectivement chez les tanneries modernes 26.5% et 46.7% contre 0% et 8.6% chez les tanneries artisanales.

Cette étude nous a permis de mettre en forme, contrôler et valider une base de données de qualité des eaux usées des différentes unités opératoires des tanneries. L'analyse statistique de ces données validées enregistre que les pourcentages les plus élevés des travailleurs ayant mauvaise santé sont observés chez les cas qui assurent les tâches d'épilage-pelanage (26.9% pour la population de la tannerie moderne contre 23.3% de la population de la tannerie artisanale) et ceux qui font toutes les tâches dans les populations sélectionnées (302) des tanneries modernes et artisanales (34.7% contre 31.7%). La différence entre les deux cas de mauvais et bonne santé chez la PTM et PTA est significative ($p<0,001$).

En guise de conclusion, l'approche pluridisciplinaire mise en œuvre dans cette thèse a permis d'intégrer au sein d'une même démarche différents acteurs universitaires et industriels et différents aspects : analyse environnementale, évaluation de la qualité environnementale, méthodes épidémiologiques afin de répondre à la problématique de traitement des eaux usées et de la santé des travailleurs.

Les résultats obtenus durant notre étude incitent fortement à mettre en place un système de prétraitement physico-chimique par précipitation au sein des tanneries, afin de désulfurer ces effluents déversés dans le milieu récepteur sans aucun traitement. Chaque tannerie doit assurer une protection personnelle complète. Ce projet de thèse montre la nécessité de normaliser l'échange des données sur les effluents des tanneries et l'état de santé des travailleurs afin de créer un système d'information rationnel et illustrer le travail entre les

différents acteurs, pour faciliter la prise des décisions, et préserver l'environnement, le développement durable et la santé.

Afin de mettre les résultats de cette étude en application et améliorer l'état de santé de la population exerçant dans ce métier et préserver la qualité de l'environnement nous proposons :

- La sensibilisation des tanneurs pour mettre en place une unité de traitement de leurs effluents notamment ceux des opérations d'épilage-pelanage et de chaulage et d'exiger les mesures de sécurité de leurs travailleurs.
- Mettre en place un planning de communication et de sensibilisation sur les risques sanitaires et environnementaux que pourraient causer les produits chimiques.
- Approfondir la recherche pour d'autres éléments toxiques et leur traitement.
- Chercher des produits biodégradables et naturels qui pourraient substituer les produits nuisibles et toxiques.
- Améliorer les procédés de tannage des peaux pour réduire la consommation d'eau et des produits chimiques.

Références Bibliographiques

Abdehagh N. et al., 2011. Performance of a Biotrickling Filter Employing Thiobacillus Thioparus Immobilized on Polyurethane. *Iranian Journal of Environmental Health Science and Engineering*, 8(3), pp.245–254. Available at: http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84860992809&partnerID=40&md5=1902858c722cb645e3474cb448e12b98.

Abdel-Shafy H.I., El-Khateeb M.A. & Mansour, M.S.M., 2016. Treatment of leather industrial wastewater via combined advanced oxidation and membrane filtration. *Water Science and Technology*, 74(3), pp.586–594.

Abdelkrim M., 2016. *Lixiviation du Minerai du Zinc de Chaabet El Hamra et Extraction Sélective des Métaux par la Salicylidèneaniline*. Université Mohamed Khider – Biskra.

Abdillahi M.M., 2016. *Assemblage et séparation de polyélectrolytes pour le traitement d ' eaux contaminées par des cations métalliques*.

Abdulla H.M. et al., 2010. CHROMIUM REMOVAL FROM TANNERY WASTEWATER USING CHEMICAL AND BIOLOGICAL TECHNIQUES AIMING ZERO. In *PROCEEDING OF FIFTH SCIENTIFIC ENVIRONMENTAL CONFERENCE*. pp. 171–183.

Aboulhassan M.A. et al., 2018. Influence of experimental parameters in the treatment of tannery wastewater by electrocoagulation. *Separation Science and Technology (Philadelphia)*, 53(17), pp.2717–2726. Available at: https://doi.org/10.1080/01496395.2018.1470642.

Aboulhassan M.A. et al., 2015. Les effluents de tannerie caractérisation et impact sur le milieu marin. *erudit*, 21, pp.463–473.

Afify M., Abd N. & Maksoud E., 2013. Evaluation of Some Health Hazards Among Egyptian Leather Tannery Workers. *Journal of Applied Sciences Research*, 9(4), pp.2959–2964.

Ahmed F.N. & Lan, C.Q., 2012. Treatment of landfill leachate using membrane bioreactors: A review. *Desalination*, 287(1), pp.41–54. Available at: http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2011.12.012.

Ahn Y. & Kim, M., 2010. Occupational Skin Diseases in Korea. *Occupation & Environmental Medicine*, 25, pp.46–52.

Ali F. et al., 2015. Investigation on Physicochemical Parameters of Tannery Effluent. *Journal of Environmental Research and Technology*, 5(3), pp.122–130.

Alvaro E.G.M., 2008. *On possibilities of the post - tr eatment of anaer obic digester effluents with high H 2 S loads in constr ucted wetlands*.

Aquim P.M. De, Gutterres M. & Trierweiler J., 2010. Assessment of water management in tanneries : State of Rio Grande do Sul case study. *Journal of Society of Leather*

Technologists and Chemists, (217), pp.253–258.

Ateeq M. et al., 2016. Occupational allergic contact dermatitis in tannery workers of Peshawar KP Pakistan: An under estimated health issue. *Journal of Entomology and Zoology Studies JEZS*, 310(45), pp.310–312.

Axelsson L. et al., 2012. A review of biogas purifi cation processes. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 6(3), pp.246–256.

Aziza L.K., 2012. Traitement et valorisation du biogaz. In *The 2nd International Seminar on New and Renewable Energies*. pp. 139–146.

Bazile P., 2007. *GIS : concepts , methods & tools*,

Belay A.A., 2010. Impacts of Chromium from Tannery Effluent and Evaluation of Alternative Treatment Options. *Journal of Environmental Protection*, 1(March), pp.53–58.

Bharagava R.N. et al., 2018. Characterization and Identification of Recalcitrant Organic Pollutants (ROPs) in Tannery Wastewater and Its Phytotoxicity Evaluation for Environmental Safety. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 75(2), pp.259–272. Available at: https://doi.org/10.1007/s00244-017-0490-x.

Biswas S. & Rahman, T., 2013. The Effect of Working Place on Worker ' s Health in a Tannery in Bangladesh. *Scientific Research*, 3(1), pp.46–53.

Blinda M., 2007. *Pollution tellurique du littoral nord-ouest du Maroc entre Tanger et Tétouan: Caractérisation, Impact sur l'Environnement et Proposition de Solutions*.

Boivin S., 2010. *Oxydation biologique du sulfure d'hydrogène dans un bioréacteur de digestion anaérobie psychrophile soumis à des conditions micro-aérobies*,

Boshoff G., Duncan J. & Rose P.D., 2004. Tannery effluent as a carbon source for biological sulphate reduction. *Water Research*, 38(1), pp.2651–2658.

Bousquet P.J. et al., 2004. Les principales études épidémiologiques d ' observation Principal types of observational epidemiological studies. , 44, pp.509–515.

CCI, 2015. *Secteur du cuir maroc*,

Cecilia W.M., 2015. *Evaluation of Banana Peels , Pumice and Charcoal Potential to Adsorb Chromium Ions from Tannery Wastewater Cecilia Wangechi Muriuki A Thesis submitted in partial fulfillment for the Degree of Masters in Environmental Engineering and Management in the Jomo*.

Chowdhary P. et al., 2018. Characterization and identification of bacterial pathogens from treated tannery wastewater. *Microbiology Research International*, 5(3), pp.30–36.

Chowdhury M. et al., 2013. Treatment of leather industrial ef fl uents by fi ltration and coagulation processes. *Water Resources and Industry*, 3, pp.11–22.

Chowdhury M. et al., 2013. Treatment of leather industrial effluents by filtration and coagulation processes. *Water Resources and Industry*, 3, pp.11–22. Available at: http://dx.doi.org/10.1016/j.wri.2013.05.002.

Commission E., 2003. European commission. , (February).

Cooman K. et al., 2003. Tannery wastewater characterization and toxicity effects on Daphnia spp. *Environmental Toxicology*, 18(1), pp.45–51.

Costa C.R. & Olivi P., 2009. Electrochimica Acta Effect of chloride concentration on the electrochemical treatment of a synthetic tannery wastewater. *Electrochimica Acta*, 54, pp.2046–2052.

Cotance, 2014. *Un avenir pour le cuir européen*, Available at: https://www.euroleather.com/doc/AFFELrapport.pdf.

Crook B. et al., 2017. Gypsum in animal slurry systems enhances generation of hydrogen sulphide and increases occupational exposure hazard. *Science of the Total Environment*, 609, pp.1381–1389. Available at: http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.08.014.

Dargo H. & Ayalew A., 2014. Tannery Waste Water Treatment: A Review. *International Journal of Emerging Trends in Science and Technology*, 01(09), pp.1488–1494.

Dipietro N.A. & Pharm D., 2010. Methods in Epidemiology : Observational Study Designs.

Duranceau S.J. et al., 2010. Innovative Hydrogen Sulfide Treatment Methods : Moving Beyond Packed Tower Aeration. *FLORIDA WATER RESOURCES JOURNAL*, (July), pp.1–8.

Edwards S., Alharti R. & Ghali A.., 2011. Removal of Hydrogen Sulphide from Water. *American Journal of Environmental Sciences*, 7(4), pp.295–305.

El-Sheikh M.A. et al., 2011. Biological tannery wastewater treatment using two stage UASB reactors. *Desalination*, 276(1–3), pp.253–259. Available at: http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2011.03.060.

Elabbas S. et al., 2016. Treatment of highly concentrated tannery wastewater using electrocoagulation: Influence of the quality of aluminium used for the electrode. *Journal of Hazardous Materials*, 319, pp.69–77. Available at: http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.12.067.

Elsey D. & Fowkes R., 2010. Regulation of cardiovascular cell function by hydrogen sulfide (H2S) - Elsey - 2010 - Cell Biochemistry and Function - Wiley Online Library. *Cell biochemistry and ...*, 44(28), pp.95–106. Available at: http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/cbf.1618/abstract.

Esri A., 2011. *Geographic Information Systems and Environmental Health : Incorporating Esri Technology and Services*, Available at: http://www.esri.com/library/whitepapers/pdfs/gis_and_env_health.pdf.

Essahale A. et al., 2010. Bacterial diversity in Fez tanneries and Morocco's Binlamdoune River, using 16S RNA gene based fingerprinting. *Journal of Environmental Sciences*, 22(12), pp.1944–1953.

ETRC, 2016. *FINAL ENVIRONMENTAL IMPACT ASSESSMENT REPORT & ENVIRONMENTAL MANAGEMENT PLAN*,

Fahim N.F. et al., 2006. Removal of chromium(III) from tannery wastewater using activated carbon from sugar industrial waste. *Journal of Hazardous Materials*, 136(2), pp.303–309.

Famielec S. & Wieczorek-ciurowa K., 2011. WASTE FROM LEATHER INDUSTRY . THREATS TO THE ENVIRONMENT. *Czasopismo Techniczne Chemia*, (08), pp.43–48.

Fang Z. et al., 2017. Keratinolytic protease: a green biocatalyst for leather industry. *Applied*

Microbiology and Biotechnology, 101(21), pp.7771–7779.

FAO, 2012. *World Statistical Compendium for raw hides and skins, leather and leather footwear 1993-2012*,

FEDIC, 2015. *Le secteur du cuir au MAROC*,

Ferreira de O.R. et al., 2018. The potential reproductive toxicity of tannery effluent to the estrous cycle and ovarian follicular dynamics of female Swiss mice. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(36), pp.36355–36367.

Firer D., Friedler E. & Lahav O., 2007. Control of sulfide in sewer systems by dosage of iron salts : Comparison between theoretical and experimental results , and practical implications. *Science of the Total Environment*, 2, pp.145–156.

Galiana-Aleixandre M. V. et al., 2005. Nanofiltration for sulfate removal and water reuse of the pickling and tanning processes in a tannery. *Desalination*, 179(1–3 SPEC. ISS.), pp.307–313.

Galiana-Aleixandre M.V., Mendoza-Roca J.A. & Bes-Piá A., 2011. Reducing sulfates concentration in the tannery effluent by applying pollution prevention techniques and nanofiltration. *Journal of Cleaner Production*, 19(1), pp.91–98.

Ganesh R. et al., 2015. Nitrification and denitrification characteristics in a sequencing batch reactor treating tannery wastewater. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 17(3), pp.735–745.

Gavrilescu M. & Hlihor R., 2009. Removal of some environmentally relevant heavy metals using low-cost natural sorbents. *Environmental engineering and management journal*, 8(2), pp.353–372.

Gerek E.E. et al., 2016. Combined energy and removal efficiency of electrochemical wastewater treatment for leather industry. *Journal of Water Process Engineering*.

Ghasem A., Mahya M. & Davood N., 2017. Combined Electrocoagulation/Electrooxidation Process for the COD Removal and Recovery of Tannery Industry Wastewater. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 00(00), pp.1–8.

Gomes L. et al., 2016. Opuntia ficus indica as a polyelectrolyte source for the treatment of tannery wastewater. *Desalination and Water Treatment*, 57(22), pp.10181–10187.

Goswami S. & Mazumder D., 2014. Scope of biological treatment for composite tannery wastewater. *INTERNATIONAL JOURNAL OF ENVIRONMENTAL SCIENCES*, 5(3), pp.607–622.

Green A., 2018. *Health Communication, Policy Adherence, and Marketing on Indoor Tanning Facility Websites in Ontario, Canada*. Available at: https://atrium2.lib.uoguelph.ca/xmlui/handle/10214/14163.

Greene L.E. et al., 2010. Associations of Fertility and Pregnancy Outcomes with Leather Tannery Work in Mongolia. *International Journal of Occupational and Environmental Health*, 16(1), pp.60–68.

GrindGis, 2015. 67 Important GIS Applications and Uses. *http://grindgis.com/blog/gis-applications-uses*. Available at: http://grindgis.com/blog/gis-applications-uses.

Guerrero L. et al., 2015. Advances in the biological removal of sulphides from aqueous phase in anaerobic processes: A review. *Environmental Reviews*, 24(1), pp.84–100.

Gupta S.K. & Gupta S., 2019. Closed loop value chain to achieve sustainable solution for tannery effluent. *Journal of Cleaner Production*, 213, pp.845–846.

Gutierrez O. et al., 2010. Iron salts dosage for sulfide control in sewers induces chemical phosphorus removal during wastewater treatment. *Water Research*, 44(11), pp.3467–3475. Available at: http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2010.03.023.

De Haas R. & Popov, A.A., 2018. *Financial Development and Industrial Pollution*,

Halder J.N. & Islam, M.N., 2015. Water Pollution and its Impact on the Human Health. *JOURNAL OF ENVIRONMENT AND HUMAN*, 2(1), pp.36–46.

Halim I. et al., 2007. Respiratory Problems in Tannery Workers in Istanbul. *Indoor Built Environ*, 12(2), pp.177–183.

Hamsatou M.M.D., 2005. *Caractéristiques physico-chimiques, bactériologiques et impact sur les eaux de surface et les eaux souterraines*. UNIVERSITE DE BAMAKO Faculté de Médecine de Pharmacie et d'Odonto-Stomatologie.

Hasan M. et al., 2016. Journal of Pollution Effects & Control Prevalence of Health Diseases among Bangladeshi Tannery Workers and associated Risk factors with Workplace Investigation. *Journal of Pollution Effects & Control*, 4(4), pp.1–3.

Hashem A., Arefin S. & Ahmed M., 2014. Estimation and Environmental Effect of Tannery Effluent from Wet Salted Goat Skin in Beam House Operations : Bangladesh Perspective. , 4, pp.39–45.

Hashem M.A., Nur-A-Tomal M.S. & Bushra S.A., 2016. Oxidation-coagulation-filtration processes for the reduction of sulfide from the hair burning liming wastewater in tannery. *Journal of Cleaner Production*, 127, pp.339–342. Available at: http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.03.159.

Henshaw P.F., Bewtra K. & Biswas N., 1998. Biological conversion of sulfide to elemental sulfur. *Indian Journal of Engineering & Materials Sciences*, 5(August), pp.202–210.

Henshaw P.F. & Zhu W., 2001. Biological conversion of hydrogen sulphide to elemental sulphur in a fixed-film continuous flow photo-reactor. *Water Research*, 35(15), pp.3605–3610.

Hossain M.A., 2016. Effects of Occupational Exposure on Allergic Diseases and Relationship with Serum IgE Levels in the Tannery Workers in Bangladesh. *Bioresearch Communications*, 02(01), pp.158–163. Available at: http://www.bioresearchcommunications.com/pdf/v2i1-jan-2016-158-163.pdf.

IFC, 2007. Environmental , Health , and Safety General Guidelines. , pp.1–99.

ILO, 2012. *Skills and Employability Department*,

IPPC, 2013. *Tanning of Hides and Skins*,

Islam L.N., Rahman F. & Hossain A., 2019. Serum Immunoglobulin Levels and Complement Function of Tannery Workers in Bangladesh. *Journal of Health and Pollution*, 9(21).

Islam M., 2016. Disease and Health Status of Tannery Workers of Bangladesh. , (June). Available at: http://dspace.ewubd.edu/handle/123456789/1992.

Jameel P., 2016. The dissolved use of ferrous chloride in interceptor to control sewers sulfides. *Water Pollution Control Federtion*, 61(2), pp.230–236.

Jang J.S. et al., 2007. Simultaneous hydrogen production and decomposition of H2 S dissolved in alkaline water over CdS - TiO2 composite photocatalysts under visible light irradiation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32(18), pp.4786–4791.

Jemec A. & Zupanc, G.D., 2010. Bioresource Technology Anaerobic digestion of tannery waste : Semi-continuous and anaerobic sequencing batch reactor processes ˇ ic. *Bioresource Technology*, 101, pp.26–33.

Jin R. et al., 2012. The effect of sulfide inhibition on the ANAMMOX process. *Water Research*, 47(3), pp.1459–1469. Available at: http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2012.12.018.

Johnson P. et al., 2018. Plant extract as environmental-friendly green catalyst for the reduction of hexavalent chromium in tannery effluent. *Environmental Technology (United Kingdom)*, 39(11), pp.1376–1383.

Junaid M. et al., 2017. Potential health risk of heavy metals in the leather manufacturing industries in Sialkot, Pakistan. *Scientific Reports*, 7(1), pp.1–13. Available at: http://dx.doi.org/10.1038/s41598-017-09075-7.

Junaid M. et al., 2016. Toxicity and oxidative stress induced by chromium in workers exposed from different occupational settings around the globe: A review. *Environmental Science and Pollution Research*, 23(20), pp.20151–20167.

Karmakar S., Bhowal A. & Das P., 2019. *Waste Water Recycling and Management*, Springer Singapore. Available at: http://dx.doi.org/10.1007/978-981-13-2619-6_2.

Khatoon J., 2012. *TREATNENT OF TANNERY WASTEWATER USING ACTIVATED SLUDGE PROCESS*,

Korak J.A., Huggins R.G. & Arias-Paić M.S., 2018. Nanofiltration to Improve Process Efficiency of Hexavalent Chromium Treatment Using Ion Exchange. *Journal - American Water Works Association*, 110(6), pp.E13–E26.

Krishnakumar B.Ã. et al., 2005. Treatment of sulphide containing wastewater with sulphur recovery in a novel reverse fluidized loop reactor (RFLR). *Water Research*, 39(01), pp.639–647.

Kumar S.R., Pandey A. & Sachin T., 2008. Occupational health risks among the workers employed in leather tanneries at Kanpur. *Indian Journal of Occupational and Environmental Medicine*, 12(3), pp.132–135.

Laraqui C. et al., 1996. Etude des risques professionnels dans la tannerie de la ville de Rabat. *ARCHIVES DES MALADIES PROFESSIONNELLES ET DE MEDECINE DU TRAVAIL*, 57(3), pp.200–204.

Laraqui C.H. et al., 1999. Risques professionnels dans le secteur artisanal marocain et proposition d ' une couverture médicale du travail. *Santé publique*, 11(1), pp.317–327.

Leroy C. & Steven H., 2015. A Common Sense Approach for H2 S Release During Dredging. *Terra et Aqua*, 139(5), p.6. Available at: https://www.iadc-dredging.com/ul/cms/terraetaqua/document/4/4/1/441/441/1/article-a-common-sense-approach-for-h2s-release-during-dredging-terra-et-aqua-139-1.pdf.

Li L., Rose P. & Moore P.K., 2011. Hydrogen Sulfide and Cell Signaling. *Annual Review of Pharmacology and Toxicology*, 51(1), pp.169–187. Available at: http://www.annualreviews.org/doi/10.1146/annurev-pharmtox-010510-100505.

Louarrat M. et al., 2018. Removal of Chromium Cr(Vi) of Tanning Effluent with Activated Carbon from Tannery Solid Wastes. *American Journal of Physical Chemistry*, 6(6), pp.2327–2449.

Lyn T.L. et al., 2016. Assessing Sulfur Turbidity Formation Following Chlorination of Hydrogen Sulfide in Groundwater. , 84(9), pp.103–112.

Mamamta T. & Tamama H.A., A., 1994. EVALUATION OF CHEMICALS TO CONTROL THE GENERATION OF MALODOROUS HYDROGEN SULFIDE IN WASTE WATER. *War Res.*, 28(12), pp.2545–2552.

Mannucci A. et al., 2010. Anaerobic treatment of vegetable tannery wastewaters: A review. *Desalination*, 264(1–2), pp.1–8. Available at: http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2010.07.021.

Matin L., 2015. Forum mondial de l'eau. Available at: https://lematin.ma/journal/2015/-la-planete-devrait-faire-face-a-un-deficit-global-en-eau-de-40--d-ici-a-2030-/222104.html.

Mattelet C., 2006. *HOUSEHOLD CERAMIC WATER FILTER EVALUATION USING THREE SIMPLE LOW-COST METHODS: MEMBRANE FILTRATION, 3M PETRIFILM AND HYDROGEN SULFIDE BAmER1.A IN NORTHERN REGION, GHANA*.

Mella B. et al., 2019. Preparation and characterization of activated carbon produced from tannery solid waste applied for tannery wastewater treatment. *Environmental Science and Pollution Research*.

Mella B. et al., 2018. Treatment of Leather Dyeing Wastewater with Associated Process of Coagulation-Flocculation/Adsorption/Ozonation. *Ozone: Science and Engineering*, 40(2), pp.133–140. Available at: https://doi.org/10.1080/01919512.2017.1346464.

Mendoza-Roca J.A. et al., 2010. Purification of tannery effluents by ultrafiltration in view of permeate reuse. *Separation and Purification Technology*, 70(3), pp.296–301.

van der Merwe D., 2018. *Respiratory Toxicity* Third Edit., Elsevier Inc. Available at: http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-811410-0.00013-1.

Michalska-Jakubus M.M. et al., 2018. Occupational exposure as a presumable cause of subcutaneous sarcoidosis in a tannery worker - Case report and review of the literature. *Postepy Dermatologii i Alergologii*, 35(1), pp.118–121.

MICNT, 2013. *Fiche sectorielle- Secteur Cuir*,

Midha V. & Dey A., 2008. BIOLOGICAL TREATMENT OF TANNERY WASTEWATER FOR SULFIDE REMOVAL. *Int. J. Chem. Sci*, 6(2), pp.472–486.

Miranda M.L. et al., 2005. Building geographic information system capacity in local health departments: Lessons from a North Carolina Project. *American Journal of Public Health*, 95(12), pp.2180–2185.

Moradi M. & Moussavi G., 2019. Enhanced treatment of tannery wastewater using the electrocoagulation process combined with UVC/VUV photoreactor: Parametric and mechanistic evaluation. *Chemical Engineering Journal*, 358, pp.1038–1046. Available at: https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.10.069.

Mouiya M. et al., 2018. Flat ceramic microfiltration membrane based on natural clay and Moroccan phosphate for desalination and industrial wastewater treatment. *Desalination*, 427(November 2017), pp.42–50.

Muhammad N., 2012. *Physical and Mental Health of Tannery Workers and Residential People of Hazaribag Area in Dhaka City*,

Munz G. et al., 2008. Characterization of tannery wastewater and biomass in a membrane bioreactor using respirometric analysis. *Bioresource Technology journal*, 99(01), pp.8612–8618.

Mutamim N.S.A. et al., 2012. Application of membrane bioreactor technology in treating high strength industrial wastewater: A performance review. *Desalination*, 305, pp.1–11.

Mwinyihija M. & Quiesenberry W., 2013. Review of the challenges towards value addition of the leather sector in Africa. , 2(11), pp.518–528.

Mwinyikione M., 2010. Main Pollutants and Environmental Impacts of the Tanning Industry. In *Ecotoxicological Diagnosis in the Tanning Industry*. pp. 17–35.

Nabila B., 2009. *Epuration et reconcentration de l'acide chromique contenant des impuretés métalliques par un procédé associant l'électrodialyse à l'échange d'ions*.

NAJI A., 2017. En passant du «traitement et rejet» au «traitement et réutilisation» 325 millions de m3 d'eaux usées peuvent être réutilisés à l'horizon 2030. *L'opinion*. Available at: http://www.lopinion.ma/def.asp?codelangue=23&id_info=55920.

Naushad M., 2018. A new generation material graphene: Applications in water technology. *Springer International Publishing*. Available at: http://dx.doi.org/10.1007/978-3-319-75484-0_2.

Neoh C.H. et al., 2016. Green technology in wastewater treatment technologies: Integration of membrane bioreactor with various wastewater treatment systems. *Chemical Engineering Journal*, 283, pp.582–594. Available at: http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2015.07.060.

Nielsen A.H. et al., 2005. Sulfide-iron interactions in domestic wastewater from a gravity sewer. *Water Research*, 39(12), pp.2747–2755.

Obaidullah S. & Mahmood A.L., 2008. *CHEMICAL TREATMENT OPTIONS FOR TANNERY WASTEWATER*,

Occelli F., 2015. *Systèmes d'Information Géographique et Lien Environnement – Santé (SIGLES) : contribution au développement d'outils cartographiques d'aide à la décision face aux risques sanitaires liés a l'environnement*, Lille II,.

Omor A. et al., 2017. Optimization of the method wastewater treatment of unit bovine hides's unhairing liming. *Journal of Materials and Environmental Science*, 8(4).

Omor A. et al., 2017. Optimization of the method wastewater treatment of unit bovine hides ' s unhairing liming. *JMES*, 8(4), pp.1235–1246.

OMS, 2015. Rapport sur la Santé dans le Monde. Available at: https://www.who.int/whr/previous/fr/.

On R. & Study, E., 2015. Asian Journal of Research in Biological and Pharmaceutical Sciences. , 3(2), pp.52–58.

ONUDI, 2009. *Organisation des Nations Unies pour le développement industriel*,

Padival N. a., Kimbell, W. a. & Redner, J. a., 1995. Use of Iron Salts to Control Dissolved Sulfide in Trunk Sewers. *Journal of Environmental Engineering*, 121(11), pp.824–829.

Patel A. & Waters, N., 2012. *Using Geographic Information Systems for Health Research*,

Paul W., 2011. IMPACT OF INDUSTRIAL EFFLUENTS ON BY A DISSERTATION SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT OF THE REQUIREMENTS FOR THE AWARD OF MASTER OF.

Pierre-François B., 2010. *Contribution au développement d'un procédé de lavage chimique compact. Traitement du sulfure d'hydrogène par le chlore à l'échelle semi-industrielle et de COV odorants par oxydation avancée ozone/peroxyde d'hydrogène à l'échelle du laboratoire*.

Pokorna D. et al., 2015. Biogas Cleaning by Hydrogen Sulfide Scrubbing and Bio-oxidation of Captured Sulfides. *Energy and Fuels*, 29(7), pp.4058–4065.

Puchana-Rosero M.J. et al., 2018. A coagulation-flocculation process combined with adsorption using activated carbon obtained from sludge for dye removal from tannery wastewater. *Journal of the Chilean Chemical Society*, 63(1), pp.3867–3874.

Querol X., Chinchon S. & Lopez-Soler A., 1989. Iron sulfide precipitation sequence in Albian coals from the Maestrazgo Basin, southeastern Iberian Range, northeastern Spain. *International Journal of Coal Geology*, 11(2), pp.171–189.

Rahman M., 2013. *Disease and Health Condition of Tannery workers , Fish sellers , Mechanic workers and Cleaners in different areas of Dhaka City* .

Rajamani S., 2016. Innovative environmental technologies including water recovery for reuse from tannery and industrial wastewater – indian and asian scenario.

Rajamani S., 2015. Recovery of water for reuse from tannery wastewater and other advanced environmental protection measures – Asian scenario. , pp.1–8.

Ramírez-Estrada A. et al., 2018. Cr(III) removal from synthetic and real tanning effluents using an electro-precipitation method. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(1), pp.1219–1225. Available at: http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2018.01.038.

REMA, 2012. *SECTOR SPECIFIC ENVIRONMENTAL IMPACT ASSESSMENT GUIDELINES FOR TANNERY PROJECTS*,

Rodier J., Legube B. & Merlet N., 2009. *L'Analyse d'eau* 9éme éditi.,

Roopa D., Divya R. & Nathiya S., 2019. Management of RO reject water from the tannery industry by solar tunnel dryer. *International Journal of Advance Research and Development*, 4(2), pp.15–20.

Rostami A. & Akradi J., 2010. A highly efficient, green, rapid, and chemoselective oxidation of sulfides using hydrogen peroxide and boric acid as the catalyst under solvent-free conditions. *Tetrahedron Letters*, 51(27), pp.3501–3503. Available at: http://dx.doi.org/10.1016/j.tetlet.2010.04.103.

Saadia S., Djebabra M. & Boulagouas W., 2017. Contribution to the evaluation of the environmental risks induced by the worn-water discharges of an Algerian tannery. *World Journal of Science, Technology and Sustainable Development*.

Sahu S.K. et al., 2009. Removal of chromium(III) by cation exchange resin, Indion 790 for tannery waste treatment. *Hydrometallurgy*, 99(3–4), pp.170–174. Available at: http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2009.08.002.

Sarwar F. et al., 2018. Occupational exposure and consequent health impairments due to

potential incidental nanoparticles in leather tanneries: An evidential appraisal of south Asian developing countries. *Environment International*, 117(April), pp.164–174.

Şaşmaz S., Karaağaç B. & Uyanık N., 2019. Utilization of chrome-tanned leather wastes in natural rubber and styrene-butadiene rubber blends. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 21(1), pp.166–175. Available at: http://dx.doi.org/10.1007/s10163-018-0775-9.

Sawadogo R. et al., 2012. Caractérisation physico-chimique des eaux résiduaires de tannerie : cas de l'usine TAN ALIZ à Ouagadougou / Burkina Faso. *International Journal of Biological and Chemical Sciences*, 6(6), pp.7087–7095.

Saxena S. et al., 2018. An advanced pretreatment strategy involving hydrodynamic and acoustic cavitation along with alum coagulation for the mineralization and biodegradability enhancement of tannery waste effluent. *Ultrasonics Sonochemistry*, 44, pp.299–309. Available at: https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2018.02.035.

Sci J.E. et al., 2014. Impact of Tanneries Waste Disposal on Environment in Some Selected Areas of Dhaka City Corporation. , 7(1), pp.149–156.

Shaabani A. et al., 2007. Green oxidations. Manganese(II) sulfate aided oxidations of organic compounds by potassium permanganate. *Monatshefte fur Chemie*, 138(7), pp.649–651.

Sharma S. & Simsek, H., 2019. Treatment of canola-oil refinery effluent using electrochemical methods: A comparison between combined electrocoagulation + electrooxidation and electrochemical peroxidation methods. *Chemosphere*, pp.630–639. Available at: https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.01.066.

Shegani G., 2015. Cleaner Tannery Wastewater Using Chemical Coagulants. *International Journal of Science and Research*, 4(1), pp.2100–2107.

Siefers A.M., 2010. *A novel and cost-effective hydrogen sulfide removal technology using tire derived rubber particles*.

Snyder E.G., 2016. Elimination of odor at six major wastewater treatment plant. *Water Environment Federation*, 57(10), pp.1027–1032.

Song Z. & William, C.J., 2004. Treatment of tannery wastewater by chemical coagulation. *Desalination*, 164, pp.249–259.

Sublette K.L. & Sylvester N.D., 1987. Oxidation of hydrogen sulfide by continuous cultures of Thiobacillus denitrificans. *Biotechnology and Bioengineering*, 29(6), pp.753–758.

Sun J., Pikaar, I. & Raj K., 2015. ScienceDirect Feasibility of sulfide control in sewers by reuse of iron rich drinking water treatment sludge. *Water Research*, pp.150–159.

Sundarapandiyan S. et al., 2010. Electrochemical oxidation and reuse of tannery saline wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, 180(1–3), pp.197–203. Available at: http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.04.013.

Sweeney R.E. & Kaplan I.R., 1973. Pyrite framboid formation: Laboratory synthesis and marine sediments. *Economic Geology*, 68(5), pp.618–634.

Syed M. et al., 2006. Removal of hydrogen sulfide from gas streams using biological processes - A review. *CANADIAN BIOSYSTEMS ENGINEERING*, 48(210–214).

Syed M.A. & Henshaw P.F., 2003. Effect of tube size on performance of a fixed-film tubular bioreactor for conversion of hydrogen sulfide to elemental sulfur. *Water Research*, 37(8),

pp.1932–1938.

Tare V., Gupta S. & Bose P., 2003. Case studies on biological treatment of tannery effluents in india. *Journal of the Air and Waste Management Association*, 53(8), pp.976–982.

Tijjani M.B., 2014. *IMPACT OF TANNERY EFFLUENTS ON THE QUALITY OF ENVIRONMENTAL SAMPLES AND BIOREMEDIATION POTENTIALS OF MICROBIAL ISOLATES*.

Tripathi M. et al., 2018. Toxicity Concerns of Hexavalent Chromium from Tannery Waste. *Journal of Biotechnology and Bioengineering*, 2(2), pp.40–44.

UNIDO, 2010. *Future Trends in the World Leather*,

Vaskova H. & Kolomaznik K., 2018. A preliminary study of Raman spectroscopy potential for chromium detection. *Proceedings of the 2018 19th International Carpathian Control Conference, ICCC 2018*, pp.5–8.

Vendé-Leclerc M., 2014. *Les systèmes d ' information géographique : SIG*,

Vidal G. et al., 2004. Unhairing effluents treated by an activated sludge system. *Journal of Hazardous Materials*, 112(1–2), pp.143–149.

Vincent J.B., Neggers Y. & McClung J., 2018. *Roles of Chromium(III), Vanadium, Iron, and Zinc in Sports Nutrition* Second Edi., Elsevier Inc. Available at: https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813922-6.00056-4.

Wang D. et al., 2018. Effect of alkaline precipitation on Cr species of Cr(III)-bearing complexes typically used in the tannery industry. *Chemosphere*, 193(Iii), pp.42–49. Available at: https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.11.006.

WHO, 2007. *Use and potential of geographic information systems for health mapping in the Eastern Mediterranean Region*,

Wiemann M. et al., 1998. ANAEROBIC TREATMENT OF TANNERY WASTEWATER WITH SIMULTANEOUS SULPHIDE ELIMINATION. *Water Research*, 32(3), pp.774–780.

Witherspoon J., Allen E. & Quigley C., 2004. Modelling to assist in wastewater collection system odour and corrosion potential evaluations. *Water Science and Technology*, 50(4), pp.177–183.

Xiao Y. et al., 2008. Catalytic oxidation of hydrogen sulfide over unmodified and impregnated activated carbon. *Separation and Purification Technology*, 59(3), pp.326–332.

Xiao Y. & Roberts D.J., 2010. A review of anaerobic treatment of saline wastewater. *Environmental Technology*, 31(8–9), pp.1025–1043.

Xu J. et al., 2018. Oxidative stress and DNA damage in a long-term hexavalent chromium-exposed population in North China: A cross-sectional study. *BMJ Open*, 8(6), pp.1–10.

Yang H. et al., 2010. Sequencing batch reactor technology for biological wastewater treatment: a review. *ASIA-PACIFIC JOURNAL OF CHEMICAL ENGINEERING*, (May), pp.258–261.

Yang S. & Bae J., 2014. A feasibility of coagulation as post-treatment of the anaerobic fluidized bed reactor (AFBR) treating domestic wastewater 도시하수 처리 혐기성

유동상 반응조의 후속공정으로서 화학응집의 가능성 평가. *Journal of krean Society of Water and Wastewater*, 28(6), pp.623–634.

Yusif B.B. et al., 2016. A Review of Tannery Effluent Treatment. *International Journal of Applied Science and Mathematical Theory*, 2(3), pp.29–43.

Zeleke A., 2011. *TANNERY WASTEWATER MANAGEMENT PROBLEMS IN ETHIOPIA THE CASE OF BATU TANNERY*.

Zhang L. et al., 2008. Chemical and biological technologies for hydrogen sulfide emission control in sewer systems : A review. *Water Research*, 42(1), pp.1–12.

Zhang L. & Yuan, Z., 2009. Inhibition of sulfate-reducing and methanogenic activities of anaerobic sewer biofilms by ferric iron dosing. , 43, pp.4123–4132.

Ziati M., Cherifi O. & Yahia Z., 2018. REMOVAL OF CHEMICAL OXYGEN DEMAND FROM TANNERY WASTEWATER B Y FENTON ' S REAGENT. *Larhyss Journal*, pp.111–121.

Zouboulis A., Peleka E. & Ntolia A., 2019. Treatment of Tannery Wastewater with Vibratory Shear-Enhanced Processing Membrane Filtration. *Separations*, 6(2), p.20. Available at: https://www.mdpi.com/2297-8739/6/2/20.

Annexe

Protocole De Recherche Du Projet

Étude épidémiologique et environnementale sur l'impact des éléments chimiques nocifs chez les ouvriers de certaines industries de la ville de Fès et la population adjacente

PI : Pr. RAIS Zakia, Laboratoire d'Ingénierie, d'Electrochimie, de Modélisation et d'Environnement à la Faculté des Sciences Fès.
CO PI : **Pr ELRHAZI Karima**, Laboratoire d'Epidémiologie, Recherche Clinique et Santé Communautaire à la Faculté de Médecine et de Pharmacie de Fès.

CO PI : Pr ELJAAFARI Samir, Laboratoire de Biotechnologies Végétales Et Biologie Moléculaire à la Université Moulay Ismail de Meknès.

Justification de l'étude :

De nombreux produits chimiques utilisés pour améliorer notre qualité de vie sont nocifs en certaines quantités et peuvent avoir un impact sur la santé et l'environnement. L'exposition quotidienne des travailleurs des industries à ces produits entraine leur infiltration au corps humain par inhalation, ingestion et par contact cutané direct. Chose qui augmente le risque de certaines maladies chroniques tel que : les cancers, l'insuffisance rénale, l'hypertension, ainsi que plusieurs maladies endocriniennes.

Selon l'OMS 2013, environ 15% des pathologies sont imputables à l'environnement et certains cancers sont indubitablement associés à la présence des polluants biologiques, chimiques ou physiques dans l'environnement.
De ce fait notre étude vise l'évaluation des effets de l'exposition à de multiples polluants d'origine industriel sur la santé des travailleurs et la population adjacente et afin de pouvoir proposer des suggestions, des conseils sur le lieu de son travail, des mesures de protection à prendre en considération et des moyens de sécurité à porter pour pouvoir réduire la taux du risque encourus.

❖ Conseils sur le lieu de travail

- Actions de sensibilisation pour montrer et expliquer aux travailleurs des industries à étudier la relation entre la manipulation avec les produits chimiques et leur impact sur la santé.
- Formations des travailleurs sur les méthodes d'identification des produits chimiques toxiques et leur bonne gestion.

❖ Mesures de protection et de sécurité

- Utilisation des masques de protection respiratoire qui est un masque filtrant destiné à protéger le porteur contre les risques d'inhalation d'agents infectieux, transmissibles par voie aérienne.

- Utilisation des bottes souples et confortables qui conviennent parfaitement aux travailleurs des industries. Les bottes doivent adhérer sur de nombreux types de sols.
- Utilisation des gants et des tabliers destinés au travail de chacune des industries à étudier.
- Aération régulière des locaux de travail en ouvrant les fenêtres et les portes.
- Nettoyage des surfaces et les sols avec des détergents, et des désinfectants.
- Entretien des équipements.
- Présence de tout moyen de sécurité : poste incendie, boite pharmaceutique, produits d'hygiène, etc.

Avant d'entamer l'étude, une enquête pilote sera réalisée auprès d'une dizaine de personnes représentant toutes les catégories de la population cible afin de compléter et améliorer davantage notre questionnaire d'étude.

Hypothèses :

La production quotidienne de certains biens (produits cosmétiques, cuir, produits de consommation, bijoux, tissues, …) augmente le nombre de différentes expositions pour la santé des travailleurs de ces industries et la population adjacente, et en particulier l'exposition professionnelle aux produits chimiques toxiques qui augmente le taux de certaines maladies chroniques (cancers, insuffisance rénale, hypertension, maladies endocriniennes, etc.)

Objectif principal

L'objectif de notre étude est d'identifier les produits chimiques nocifs et cancérigènes issus des activités industrielles, d'évaluer leur impact sur l'environnement en particulier la pollution de l'eau, et leur effet sur la santé des ouvriers (population exposée) et sur la population adjacente.

Objectifs spécifiques:

- Evaluer les risques professionnels liés à certaines maladies chroniques (cancers, insuffisance rénale, hypertension, maladies endocriniennes, etc.) chez les personnes exposées aux produits chimiques toxiques.
- Décrire l'état de santé de la population fortement exposée aux produits chimiques nocifs.

Matériels Méthodes :

Schéma de l'étude

Il s'agit d'une étude transversale auprès des travailleurs des industries et la population des zones à proximité, qui se déroulera dans la :

1- ***Zone d'étude*** : industries de la ville de Fès et les périmètres de proximité.

2- ***Population de l'étude*** : travailleurs des industries de la zone étudiée et la population adjacente.

Critères d'inclusions et d'exclusions

➢ Critères d'inclusions

- Âge compris entre 18 et plus,
- Personnes permanents dans leur fonction,
- Consentement pour participer à l'étude.

➢ Critères d'exclusions

- Personnes qui présentent des troubles cognitifs,
- Femmes enceintes ou allaitantes,
- Les personnes présentant ayant refusé de participer dans l'étude.

3- Recrutement de la population cible : **5000** personnes vont être interrogées et seront réparties entre travailleurs des industries à étudier et la population adjacente.

➢ Inclusion dans les industries

4- Inclusion de la population des travailleurs:

D'après la Chambre de commerce de l'Industrie et de Services de la région Fès-Meknès, la répartition des différents types d'industries de la ville de Fès ainsi que le nombre d'individus par industries ont présentés dans le tableau ci-dessous.

Industries cibles dans l'étude

Types d'industries	Nombre d'unités industrielles	Nombre d'individus/ industrie
Minoterie	16	1034
Transformations et conserves	24	1782
Produits alimentaires	6	550
chimie-parachimie	14	920
Huilerie	14	2114
Textile	162	49448
Tannerie	89	4432
Boissons	3	900
Produits à base de viande	2	96
Aliments pour animaux	3	276
Electrique-électronique	6	812
Totale	**339**	**62 364**

Le nombre de sujets nécessaires à notre étude a été estimé à 5000 et réparti de façon proportionnelle à chaque type d'industrie comme indiqué dans le tableau suivant :

Nombre de sujets inclus par Industrie

Types d'industries	Nombre de sujets inclus dans l'étude
Minoterie	**350**
Transformations et conserves	**420**
Produits alimentaires	**170**
chimie-parachimie	**195**
Huilerie	**450**
Textile	**700**
Tannerie	**468**
Boissons	**190**
Produits à base de viande	**30**
Aliments pour animaux	**60**
Electrique-électronique	**85**
Totale	**3118**

Un premier tirage au sort des unités industrielles à inclure dans l'étude, va être fait. Le choix des individus travaillant dans les unités tirés, va aussi être fait parmi les sujets âgés de 18 ans et plus, et ce jusqu'à obtenir le nombre de sujets requis dans chaque industrie.

Inclusion de la population adjacente

Concernant la population adjacente, le nombre de sujets nécessaires inclus dans notre étude vaut **1872** personnes de 18 ans et plus qui résident dans les zones à proximité des industries de l'étude, à l'exception des femmes enceintes et des personnes ayant refusées de participer dans l'étude.

Pour le recrutement de la population adjacente, nous allons nous intéresser aux quartiers les plus denses à proximité des industries de l'étude, et le choix des participants sera fait de manière aléatoire parmi les adultes présents dans leurs domiciles le jour de l'enquête.

5- Recueil des données

- Données épidémiologiques

Cette étude comporte une analyse des conditions de travail et un questionnaire d'ordre médico-social.
Ce questionnaire, d'ordre médico-social, comprend cinq grands axes :

- L'exposition professionnelle,
- L'état civil,
- La zone d'habitation (proximité des industries à étudier, d'égouts)
- Les données sociologiques,
- Les antécédents personnels et familiaux,
- Les symptômes pathologiques les plus courants,
- Les accidents de travail,
- L'intoxication tabagique et le profil vaccinal.

Le recueil des données de l'enquête sera réalisé par des personnes formées à cet effet.

- Mesures environnementales de l'eau

Nous allons évaluer la qualité d'eau du rejet final de chaque industrie et l'eau des oueds à proximité des industries d'étude via une cratérisation de ces eaux.

6- Analyse statistique

Les données vont être codées, saisies puis validées avant d'être analysées.
- La première étape de l'analyse consistera en une description des différentes variables de l'étude dans l'ensemble de l'échantillon. Les résultats seront présentés sous forme des pourcentages et/ou des moyennes.
- La deuxième étape sera dédiée aux comparaisons des moyennes et de pourcentages entre les différents groupes en utilisant les tests Chi2 et Student afin de déterminer l'association entre les données Sociodémographique, clinique et paramètres environnementaux.
- L'analyse statistique des données sera effectuée via un logiciel de statistiques performant (SPSS) qui nous permettra la recherche de corrélations entre la manipulation avec des produits chimiques nocifs, conditions de travail et santé de la population cible.

Considérations éthiques :

L'accord des personnes qui vont être enquêtées aura lieu via un formulaire de consentement éclairé expliquant le but de l'étude avant d'entamer l'investigation.

Confidentialité des informations :
Toutes les informations concernant les participants seront conservées de façon anonyme et confidentielle. Le traitement informatique n'est pas nominatif. La transmission des informations pour l'expertise ou pour la publication scientifique sera elle aussi anonyme.

Echéancier :

1 mois	Accord du comité d'éthique
2 mois	• Validation des méthodes de recueil des données
3 mois	• Formation des investigateurs • Recensement des travailleurs de l'industrie concernée
30 mois	Recrutement des sujets pour questionnaire
6 mois	• Analyse des données
6 mois	• Rédaction des résultats

La durée de l'étude est environ 4 ans à partir du 1er Février 2017.

FICHE DE RECUEIL D'INFORMATION

Étude épidémiologique et environnementale sur l'impact des éléments chimiques nocifs chez les ouvriers de certaines industries de la ville de Fès et la population adjacente

Industrie : X

Numéro dossier (enquête) |__|__|__| **Date d'Enquête** |__|__|/|__|__|/|__|__|__|__|

Identification de l'enquêteur : _____

Nom du quartier enquêté: _____

A- Informations sociodémographiques

A.1. Grade: **A.2. Age:** **A.3. Sexe :**

Ouvrier ☐ 15-20 ans ☐ 21-30 ans ☐ F ☐

Ingénieur ☐ 31-40 ans ☐ 41-50 ans ☐ M ☐

Technicien ☐ +50 ans ☐

Agent commercial ☐ Secrétaire ☐ Autres ☐

A.4.Date de naissance : …./…./…… **A.5.Lieu de naissance** :…….

A.6.Statut marital : célibataire ☐ marié ☐ divorcé ☐

A.7.Nombre d'enfants :…….

A.8.Sécurité sociale : oui (préciser) :…… ☐ non ☐

A.9.Habitation actuelle :……

A.10.Type d'habitat : ☐habitats luxueux ☐Modernes ☐ nouvelle médina

☐Ancienne médina ☐Habitat précaire ou bidonville

☐Logement rural

A.11. Distance approximative :

Aux industries de X ☐

Au réseau de déversement des eaux usées de l'industrie X ☐

A.12.Niveau d'étude : ☐Analphabète ☐Primaire

☐Secondaire ☐Supérieur ☐Education informelle

☐Ecole coranique, Précisez nombre années……..

B-Informations cliniques

B.1.Antécédents cliniques personnels

Maladie Chronique : |__| Oui |__| Non

Type d'atteinte :……

Date de l'atteinte : |__|__| / |__|__| / |__|__|__|__|

B.2.Autres antécédents médicaux et chirurgicaux (dates)

……

……

B.3.Antécédents familiaux de maladie chronique |__| Oui |__| Non

Si oui précisez : Le lien de parenté :……Le type d'atteinte :……..

B.4. Actuellement, avez-vous un problème de santé ☐ Oui ☐Non

Si oui, lequel (ou lesquels) ?.....

Autres commentaires :

…….....

…….....

C- Informations concernant la profession actuelle

Profession : …… Date de recrutement :.....

Poste de travail

…….

Durée d'exposition:…….

Exposition :

Permanente ☐ > 4h/jour, ☐ 4-8h/jour
Fréquente ☐ de 1 à 4h/jour
Occasionnelle: ☐ < 1h/jour
Nombre h/semaine :…..
Nombre h/mois :…….

Nombre d'années d'exercice :

1 an ☐ 1 à 5 ans ☐ 10-20 ans ☐ 5-10 ans ☐ > 20 ans ☐

Revenu mensuel :

< 2000 DH ☐2000-5000 DH 500☐000 DH ☐

≥10000 DH☐ Ne sais pas ☐ Autre, précisez……

D- Risques liés à la manipulation avec les produits chimiques toxiques :

- Produits chimiques utilisés :

……
……

- Avez-vous déjà été victime d'une maladie ou d'un accident de travail due à la manipulation avec ces produits chimiques où lors de leur préparation ?

Oui ☐ Non ☐

- Avez-vous déclaré cet accident?

Oui ☐ Non ☐

Si oui

- Quel type d'accident ?……
- Combien de fois ?…….
- Quelles sont les soins ou les interventions encourues par le responsable de l'industrie X ?……
- Y-a-il une procédure de déclaration ?…….……

E- <u>Actions de prévention contre les risques liés à l'utilisation des produits chimiques</u>

-Equipement de protection individuelle :

Masque anti-poussières ☐ Appareil à ventilation assistée ☐ Autres :…… ☐

- Contre contact directe des produits chimiques:

Gants :	oui	☐	non	☐
Lunettes :	oui	☐	non	☐
Bottes :	oui	☐	non	☐

-Utilisation d'autres moyens : ☐ Oui ☐Non

- Si, oui précisez :

…… ☐ Jamais ☐ Quelquefois ☐ A chaque utilisation

…….. ☐ Jamais ☐ Quelquefois ☐ A chaque utilisation

…….. ☐ Jamais ☐ Quelquefois ☐ A chaque utilisation

- Aération du lieu de travail ☐ Jamais ☐ Quelquefois ☐ A chaque utilisation

-Y'a-t-il un suivi médical en cas d'accident de travail ?

Oui ☐ Non ☐

Si oui, à quelle fréquence ? …. /Mois De quel type ?…….....

- Avez-vous une mutuelle de travail ?

oui ☐ non ☐

Si oui, laquelle ?.....

…….

- Avez-vous des suggestions pour améliorer les conditions de travail et lutter contre les impacts des produits chimiques toxiques ?

……..

F- Consommation du tabac

Avez-vous déjà fumé des cigarettes, le cigare ou la pipe au cours de votre vie?

☐ Oui ☐Non

Si oui, en quelle année avez-vous commencé ? Début en année /_____/

Quel est au total le nombre d'années ou vous avez fumé ? /___/ années

(Merci de soustraire les années d'interruption)

Fumez-vous actuellement ? ☐ Oui ☐Non

En moyenne, combien fumez vous (ou fumiez vous) par jour ? /_____/ cigarettes/jour

G- Consommation d'alcool

- Avez-vous déjà consommé de l'alcool ? ☐ Oui ☐Non

- Si oui, en consommez-vous actuellement ? ☐ Oui ☐Non

Depuis combien d'années ? /_____/

Quantité moyenne consommée par jour ? /_____/

- Depuis combien d'années Avez-vous arrêté de consommer de l'alcool ? /_____/

Durée de consommation (en années) ? /_____/

Quantité moyenne consommée par jour ? /_____/

H- Symptômes

Est-ce que vous avez senti un des signes suivant ?

Signes	Oui	Non	Si oui, depuis quand
Angines			
Otites			
Rhinite			
Epistaxis			
Baisse ressentie de l'acuité auditive			
Saignement de nez			
Nez bouché			
Maux de tête			
Baisse nette de l'odorat			
Masse au visage			
Rhume			
Lésions cutanées			
Eczéma			
Mycoses			