

N° d'ordre :

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI DE TIZI-OUZOU

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE



DOMAINE : SCIENCES DE LA MATIERE
FILIERE : CHIMIE

MEMOIRE DE MASTER

SPECIALITE : CHIMIE DE L'ENVIRONNEMENT
THEME

Substitution de collagène – étude paramétriques

Présenté par : M^{elle} DJEDDI Fazia

M^{elle} MEFTAH Lila

Soutenu publiquement, le 28 / 09 / 2017, devant le Jury composé de :

M ^{er} ELIAS ABEDLHAMID	Professeur	U.M.M.T.O	PRESIDENT
M ^{eme} RACELMA GHANIA ep SAIDANI	MAB	U.M.M.T.O	ENCADREUR
M ^{er} KADOUCHE SLIMAN	MCA	U.M.M.T.O	EXAMINATEUR
M ^{er} LATEB YACINE	MAA	U.M.M.T.O	EXAMINATE

REMERCIEMENTS

Ce travail à été réalisés en codirection entre le laboratoire de chimie appliquée et de génie chimique (LCAGC) de l'Université Mouloud Mammeri de TIZI OUZOU et la tannerie de Rouïba, grâce au financement de cette tannerie.

Nous exprimons notre profonde gratitude à, M^{me} G. RACELMA ep SAIDANI notre promotrice, de nous avoir proposés ce travail, pour son aide, son suivi et sa présence, nous la remercions également pour ses conseils et ses nombreux encouragements ainsi que pour sa patience.

Nos vifs remerciements vont également au président de jurys le Professeur M_r ELIAS ABED ELHAMID pour avoir accepté de juge ce travail et de nous avoir accueillie au sein du laboratoire du LCAGC. Un grand merci également aux membres du jury M_r KADOUCHE SLIMANE (MCA) et M_r LATEB YACINE (MAA) pour l'intérêt qu'ils ont porté à notre travail et de l'enrichir par leurs propositions.

Mes plus sincères remerciements à M^{me} LEKKAM ABIDA, cadre chargé de l'environnement à la tannerie de Rouïba pour son aide et sa gentillesse tout au long de ce travail.

Enfin, on remercie tous celles au ceux qui, de près ou de loin, ont contribué à la réalisation de ce travail.

Sommaire

Sommaire

Introduction générale	1
Chapitre I : étude bibliographique	1
I. Introduction.....	1
I.1. La matière première peau.....	1
I.1.1. Constitution de la peau des mammifères	1
I.1.2. L'épiderme.....	2
I.1.3. Le derme	2
I.1.4. Le tissu sous-cutané	2
I.2. Constituants des trois grands ensembles de la structure de la peau	2
I.2.1. Etude spécifique du collagène	3
I.3. Transformation de la peau en cuir	6
I.3.1. Conservation des peaux	6
I.3.2. Le salage	6
I.3.3. Le séchage.....	7
I.3.4. Le salage et le séchage combinés.....	7
I.3.5. Classement des peaux	7
I.3.6. Le travail de rivière	8
I.3.7. Trempe ou reverdissage	8
I.3.8. Epilage et pelanage	9
I.3.9. Ebourrage	9
I.3.10. Echarnage	9
I.4. Opération de tannage	10
I.4.1. Façonnage ou décrassage	10
I.4.2. Déchaulage.....	10
I.4.2.1. Théorie du déchaulage	10
I.4.3. Confitage.....	10
I.4.3.1. Produits de confitage.....	11
I.5 Le picklage.....	11
I.5.1 Produits utilisés	11
I.5.1.1. Mode opératoire	12
I.5.1.2. Le contrôle du pH.....	12
I.6. Le corroyage – finissage	12
I.6.1. Principe du corroyage - finissage	12
I.6.2. Opérations mécaniques du corroyage – finissage.....	13
I.7. Essorage	13
I.8. Refendage	13
I.9. Dérayage	13
I.10. Retannage	14
I.10.1. Meulage ou ponçage	14
I.10.2. Lissage, repassage, satinage.....	14
I.10.3. Opérations chimiques.....	14

I.10.4. La teinture	14
I.10.5. La nourriture	15
I.10.6. Le finissage proprement dit	15
I.10.6.1. Les finissages à l'eau	16
I.10.6.2. Les finissages cellulosesiques	16
I.10.6.3. Les finissages à base de polymères synthétiques.....	16
I.10.7. Les vernis	16
I.10.8. Séchage	17
I.10.9. Le cuir fini.....	17
I.11. Origines du Chrome	17
I.11.1. Propriétés physiques et chimiques du Chrome.....	17
I.11.2. Sources de contamination par le Chrome	18
I.11.3. Les Complexes de chrome	19
I.11.3.1. Théorie de Warner	19
I.11.3.2. Stabilité des complexes	19
A-Champ électrostatique autour du cation	19
B-Interaction ion métallique (chrome)- ligand	20
C-Chélation.....	20
I.11.4. Utilisations du chrome	20
I.11.5. Répartition naturelle du chrome.....	20
I.11.6. Devenir du Chrome	20
I.11.6.1. Dans les sols.....	20
I.11.6.2. Dans les eaux	20
I.11.6.3. Dans l'atmosphère	21
I.11.7. Effets biologiques du Chrome.....	21
I.11.8. Effet du Chrome sur l'homme	21
I.11.9. Effet du Chrome sur les organismes vivants aquatiques.....	22
I.11.10. Effet du Chrome sur le sol et les végétaux.....	22
I.12. Le Tetrakis (Hydroxymethyl Phosphonium) Sulfate (THPS).....	22
I.12.1. Les propriétés de Tetrakis (hydroxyméthyl phosphonium) Sulfate (THPS)	23
I.12.3. Gisement de pétrole	23
I.12.4. Les avantage de THPS	23

Chapitre II : Matières premières et techniques expérimentales 25

II.1. Section de rivière	25
II.1.1. Reverdissage.....	25
II.1.2. Enchaucenage	25
II.2. Section laine	26
II.2.1. Delenage	26
II.2.2. Epilage-Pelanage	26
II.2.3. Pesée des peaux Picklées	26
II.3. Section tannage.....	26

II.3.1. Déchaulage	26
II.3.2. Confitage	26
II.3.3. Degraissage.....	26
II.3.4. L'opération de Picklage.....	26
II.4. Tannage	27
II.5. Basification.....	29
II.6. Indice de rétraction	29
II.6.1. Mode opératoire.....	29
II.7. La teinture.....	30
II.7.1. La nourriture.....	31
II.7.2. La finition	31
II.8. Essai de traction directe	32

Chapitre III : Résultats et discussion

III.1. La résistance à la chaleur	33
III.1.1. Indice de rétraction (IR) des différents % de THPS et Cr.....	33
III.1.2. Indice de rétraction (IR) / et pH du milieu de 6%Cr et 6% THPS	34
III.2. Tannage du cuir avec une P1.....	35
III.2.1. Indice de rétraction de 3%Cr/3%THPS et 2%Cr/4%THPS	35
III.2.2. Indice de rétraction des échantillons de THPS / P1	36
III.3. Le retannage des peaux	37
III.4. La résistance à la traction	38
III.4.1. L'échantillon tanné avec 6%Cr	38
III.4.2. L'échantillon tanné avec 6% THPS	39
III.4.3. L'échantillon tanné avec 3%Cr, 3% THPS	40
III.4.4. L'échantillon tanné avec 2%Cr, 4% THPS	41
III.4.5. Comparaison des essais de traction.....	41
III.5. La résistance mécanique des échantillons tannés dans la solution de P1.....	42
III.5.1. L'échantillon tanné avec 3%Cr / 3%THPS / P1	42
III.5.2. L'échantillon tanné avec 6%THPS / P1	43
III.5.3. Comparaison des essais de traction.....	44

Conclusion générale

Liste des tableaux

Chapitre I : étude bibliographique	1
Tableau I.1 : le pH du picklage	12
Tableau I.2: Propriétés physiques et chimiques du chrome	18
Tableau I.3 : les propriétés de THPS	23
Chapitre II : Matières premières et techniques expérimentales	25
Tableau II.1 : les quantités de matières utilisées pour le tannage	28
Chapitre III : Résultats et discussion	33
Tableau III.1: résultats de tannage avec le chrome, THPS et P1	33
Tableau III.2 : les indices de rétraction avec les différents pourcentages de chrome / THPS	33
Tableau III.3: les indices de rétractions de tannage à PH différents	35
Tableau III.4 : les indices de rétraction pour les différents pourcentages (Cr / THPS) dans solution P1	35
Tableau III.5: les indices de rétractions avec des pourcentages différents de THPS dans la solution P1	36
Tableau III.6 : les forces maximales et les courses à la force maximale en fonction du pourcentage d'agents de tannage	38

Liste des figures

Chapitre I : étude bibliographique	1
Figure I.1: Coupe schématique d'une peau de bovin.....	2
Figure I.2 : Structure du collagène à différentes échelles :(a, b et c) : Conformation en triple hélice (d) : Structure d'une fibrille (e et f) : Fibre de collagène au microscope Electronique	3
Figure I.3 : la molécule de collagène	4
Figure I.4 : Acides aminés principaux du collagène	5
Figure I.5 : Structure et organisation de la molécule de collagène: représentation des liaisons de type hydrogène dans la triple hélice	5
Figure I.6 : Coudreuse	8
Figure I.7 : Foulons de tannage	8
Figure I.8 : Coudreuse dans la quelle on prépare les peaux tripe	9
Figure I.9 : Etape d'écharnage	9
Chapitre II : Matières premières et techniques expérimentales.....	25
Figure II.1 : Peau dans la solution de picklage.....	27
Figure II.2 : le dispositif de tannage.....	27
Figure II.3 : chauffage de l'échantillon de la peau.....	30
Figure II.4 : l'échantillon de la peau avant et après le chauffage.....	30
Figure II.5 : l'échantillon lors sa finition	31
Figure II.6 : les échantillons finis.....	32
Figure II.7 : Bâti pour essai de traction uni axiale	32
Chapitre III : Résultats et discussion	34
Figure III.1 : indice de rétraction en fonction du % au chrome/THPS	34
Figure III.2: indices de rétraction en fonction de pH pour 6%Cr	35
Figure III.3: indices de rétraction en fonction de pH pour 6% THPS.....	35
Figure III.4 : les indices de rétractions de différents pourcentages (Cr/ THPS) dans le la solution P1	36
Figure III.5 : indices de rétraction avec des pourcentages différents de THPS avec la solution de P1	36
Figure III.6: les échantillons après la finition	37
Figure III.7 : Courbe de traction pour l'échantillon (6%Cr)	39
Figure III.8 : Courbe de traction pour l'échantillon (6% THPS)	40
Figure III.9 : Echantillon 3%Cr / 3% THPS	40
Figure III.10 : Echantillon (2%Cr / 4% THPS).....	41
Figure III.11 : Allure des différentes éprouvettes	41

Figure III.12 : Echantillon 3% Cr / 3% THPS/P1	42
Figure III.13 : Echantillon 6% THPS / P1	43
Figure III.14 : Allure de deux échantillons	44

Introduction générale

Introduction Générale

La recherche de processus de tannage écologique est le souci majeur de tanneurs afin de répondre à la réglementation internationale stricte dans ce domaine.

La transformation chimique des peaux en cuirs, connue sous le nom de tannage, est une activité industrielle de la tannerie-mégisserie, représentant une part considérable du tissu industriel national, elle utilise le chrome comme substance de base, ce qui fait d'elle une industrie à caractère polluant. Au cours des 20 dernières années, différents processus ont été développés pour remplacer le tannage au chrome, les alternatives les plus utilisées actuellement sont basées sur le glutaraldéhyde ou le glutaraldéhyde modifié, l'un des moteurs de la croissance de l'intérêt pour les cuirs sans chrome est l'oxydation possible du Cr (III) en Cr (VI), qui dans cette forme, devient cancérigène et provoque des réactions allergiques.

En 2005, une nouvelle législation qui oblige les constructeurs automobiles à produire des voitures qui sont entièrement recyclables prend effet. Cela permet l'accroissement de la demande pour des cuirs sans Chrome ou a pourcentage réduit en chrome car ils sont plus faciles à recycler, et peuvent être incinérés sans risque de générer Cr (VI).

Cette augmentation prévue de la demande a ouvert de nouvelles opportunités pour la production de cuirs tannés sans chrome, mais en conservant les mêmes caractéristiques que le tannage au chrome.

L'une des alternatives, identifiée à l'origine au début des années 1980, est le THPS (Tétrakis Hydroxymethyl Phosphonium Sulfate). En effet, les applications développées au début des années 1990 ont confirmé le THPS comme agent de tannage organique très prometteur pour la production de cuirs sans chrome et sans métaux [1,2].

Afin de s'aligner justement avec ce remaniement international dans l'industrie du cuir mondiale et d'assurer un avenir prometteur pour l'industrie du cuir nationale nous proposons l'application du THPS comme agent de tannage, d'autant plus que son utilisation ne nécessite pas un changement au sein de la tannerie.

Ce stage de fin d'études a été effectué dans la tannerie de Rouïba, ainsi que dans le laboratoire de chimie appliquée et de génie chimique (LCAGC) de l'Université Mouloud Mammeri de TIZI OUZOU est une opportunité afin d'essayer de répondre par l'utilisation du THPS et d'une substance organique aux exigences physiques et environnementales actuelles et futures sans pour autant compromettre les caractéristiques typiques qui rendent le cuir un produit naturel et attrayant (bonnes propriétés esthétiques) ainsi qu'un produit de divers utilisations et dans divers conditions physiques (résistance physique).

Le but de ce travail est la combinaison entre deux types de tannins, le premier est basé sur un composé Phosphonium multifonctionnel masqué (THPS), donnant les caractéristiques suivantes:

- * Bon effet de tannage, exempt de tout métal, facile à manipuler et à appliquer dans le foulon, très bonne pénétration dans la peau, apparence blanche, excellente résistance à la lumière, meilleure application pour les teintes pastels.

Le deuxième est un mélange équilibré spécial d'un produit organique, qui est utilisé comme auxiliaire de soutien dans le processus, donnant les caractéristiques suivantes:

- * Des métaux complètement libres, assure une bonne libération de l'eau pendant l'essorage, confère une bonne stabilité structurelle pour assurer un dérayage précis, facile à manipuler et à appliquer dans le foulon, très faible astringence, une bonne souplesse et rend possible la production de cuirs très plat avec un excellent rendement, entièrement compatibles avec le composé Phosphonium améliore la sensation et la douceur des cuirs retannés.

Ce mémoire est constitué de trois chapitres,

- le premier chapitre est consacré à la recherche bibliographique, ou nous avons définie d'une manière générale les matières premières utilisées dans ce travail, ainsi que les méthodes de traitement du cuir.
- Le deuxième chapitre est dédié aux techniques des traitements du cuir et la caractérisation mécanique de ce dernier.
- Le troisième chapitre englobe l'interprétation des résultats expérimentaux tirés de différentes techniques de caractérisation décrites dans le chapitre précédent.

Etude bibliographique

I. Introduction

L'utilisation de la peau et du cuir remonte aux temps les plus reculés. Les fouilles archéologiques, en Egypte en particulier, permettent d'affirmer que le cuir était un matériau très utilisé dans ces civilisations anciennes.

Le cuir est connu de tous, mais bien peu savent ou imaginent les multiples étapes et les transformations complexes qui se succèdent depuis le prélèvement de la peau sur le corps des animaux abattus jusqu'à l'obtention de cuirs de qualité. Il est donc primordial de s'attarder sur la matière première qu'est la peau et de mieux comprendre les différentes étapes qui mènent à la formation du cuir.

I.1. La matière première peau

La matière première de base est la peau. On utilise surtout des peaux de mammifères et en quantités beaucoup plus faibles les peaux d'animaux divers: reptiles, poissons, oiseaux. Il sera pris en considération essentiellement les peaux d'animaux de boucherie, source principale d'approvisionnement des industries du cuir. Les animaux abattus sont dépouillés: la peau est séparée de la carcasse manuellement à l'aide de couteaux ou mécaniquement par arrachage. Cette opération est délicate et demande une main d'œuvre très expérimentée. En effet, de nombreux accidents peuvent se produire qui déprécient la peau mais aussi, dans une certaine mesure, l'aspect de la carcasse.

La peau ainsi obtenue est appelée peau fraîche. C'est un matériau très souple. Sur une face se trouvent les poils c'est le «côté poils». L'autre surface appelée « côté chair» montre les résidus de chair et de graisse ainsi que de nombreux vaisseaux sanguins.

I.1.1. Constitution de la peau des mammifères

La structure de la peau varie quelque peu avec l'espèce animale mais, d'une façon plus générale, on trouve toujours sensiblement les mêmes dispositions. La peau se compose de trois parties essentielles qui sont, en allant de la surface externe vers l'intérieur [1] :

- L'épiderme
- Le derme
- Le tissu sous-cutané

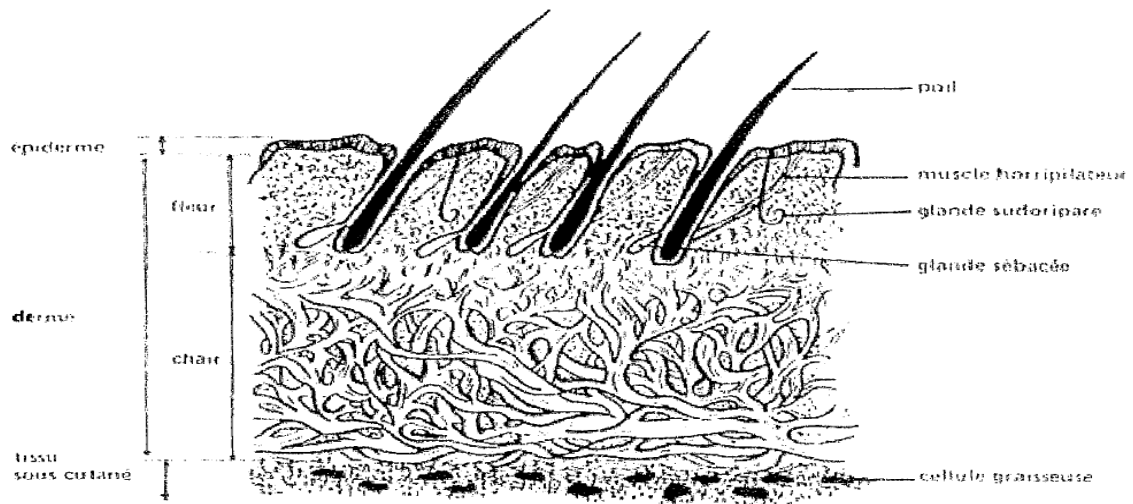


Figure I.1: Coupe schématique d'une peau de bovin.

I.1.2. L'épiderme

L'épiderme forme un mince liseré à la surface de la peau. Il s'enfonce par endroits profondément dans le derme pour former le bulbe ou follicule des poils. Sous fort grossissement, l'épiderme apparaît formé de la juxtaposition de cellules cornées, ce qui lui donne un aspect homogène [1].

I.1.3. Le derme

Le derme constitue la plus grande partie de la peau. Lui seul sera transformé en cuir. Les deux autres parties seront éliminées. Il apparaît formé d'un feutrage de fibres plus ou moins grosses. On peut considérer deux zones dans le derme. La première, comprise entre l'épiderme et la base des follicules pileux, se présente sous la forme d'un feutrage très serré de fibres minces. C'est la partie fleur du derme qui correspond à la fleur du cuir fini. La seconde, beaucoup plus épaisse, allant jusqu'au tissu sous-cutané, est constituée par un feutrage plus lâche des fibres plus grosses [1]. C'est la partie chair du derme.

I.1.4. Le tissu sous-cutané

Le tissu sous-cutané est la partie de la peau qui assure la liaison avec les chairs de l'animal. Il est composé d'un feutrage très lâche de fibres longues disposées presque horizontalement. Dans ce feutrage, se trouvent des cellules grasses en plus ou moins grandes quantités, suivant l'espèce. La présence de cette matière grasse fait désigner parfois le tissu cutané sous l'appellation de tissu adipeux.

I.2. Constituants des trois grands ensembles de la structure de la peau

Dans cette structure générale, on trouve encore d'autres éléments, dans la partie fleur du derme sont disposées:

- Les glandes sébacées, qui sécrètent le sébum dans la gaine du poil (suint chez les ovins).

- Les glandes sudoripares débouchant à la surface de la peau, qui sécrètent la sueur.

Chaque poil possède un petit muscle horripilateur ou érecteur qui fait dresser le poil de l'animal sous l'influence d'une action extérieure (très caractéristique chez le chat par exemple). Un examen plus approfondi fait apparaître une autre espèce de fibres, les fibres jaunes ou élastiques situées principalement dans la partie fleur du derme et dans le tissu sous-cutané. Ces fibres sont plus minces et généralement ramifiées.

Au point de vue chimique, il existe des différences fondamentales entre les constituants de l'épiderme et des poils, d'une part, ceux du derme, d'autre part. Tous les constituants de l'épiderme sont des protéines, mais leur composition varie [1,2]:

L'épiderme et les poils sont constitués de kératines le derme et le tissu sous-cutané sont constitués de collagène. Ces molécules ont des propriétés différentes et certaines d'entre elles permettront, au cours de la fabrication du cuir, de séparer facilement l'épiderme du derme. Les kératines constituant l'épiderme et les poils sont très sensibles aux produits alcalins et réducteurs en milieu alcalin (chaux, soude, sulfure de sodium). Les kératines peuvent se dissoudre dans les solutions de ces produits.

Le collagène, constituant du derme, n'est que très faiblement dégradé par ces produits. Ainsi, en traitant la peau par des solutions alcalines, on pourra éliminer l'épiderme et les poils alors que le derme restera à peu près intact. Quand au tissu sous-cutané, composé également de collagène, il faudra l'éliminer mécaniquement [2].

I.2.1. Etude spécifique du collagène

Le collagène représentant un tiers des protéines totales chez les mammifères, le collagène est une protéine fibrillaire dont la structure chimique a été décrite par de nombreux auteurs [1,2]. Son rôle est primordial dans le développement des tissus, il se présente sous la forme de fibres caractérisées par une forte résistance mécanique, protégeant ainsi les muscles contre de trop fortes tensions.

La composition chimique du collagène varie avec son origine. Cependant, on retrouve chez toutes les espèces des similitudes qui expliquent sa fonction de tissu conjonctif et le maintien de sa structure tridimensionnelle. L'unité de base du collagène est le tropocollagène, triple hélice droite de 300 nm de longueur. Le tropocollagène comprend 3 chaînes polypeptidiques α de 100 000

g mol^{-1} , organisées en hélice gauche avec environ 3 acides aminés par tour.

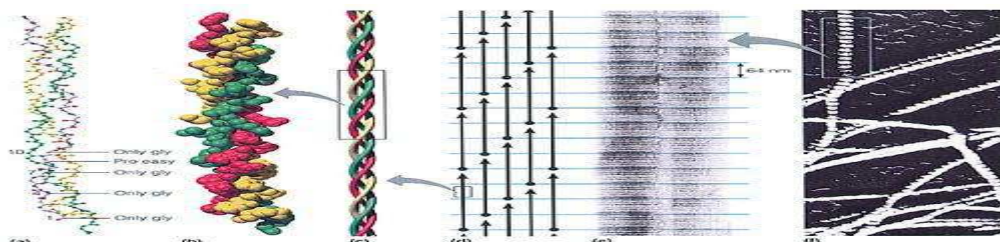


Figure I.2 : Structure du collagène à différentes échelles : (a, b et c) : Conformation en triple hélice (d) : Structure d'une fibrille (e et f) : Fibre de collagène au microscope électronique.

Il existe plusieurs types de chaînes α différant par leur composition en acides aminés dont les combinaisons sont à l'origine des différents types de collagènes. Les acides aminés prépondérants sont la glycine (33% des acides aminés totaux), la proline et l'hydroxyproline (21%), et enfin l'alanine (10%). Grâce à son atome d'hydrogène en position latérale, la glycine joue un rôle stabilisateur, elle favorise le rapprochement et l'emboîtement des chaînes entre-elles. La proline et l'hydroxyproline, de part leurs structures, occupent des positions où les chaînes sont moins resserrées, assurant ainsi une certaine rigidité à la structure. On sait également que le groupement hydroxyle de l'hydroxyproline participe à la formation de liaisons hydrogènes entre les chaînes et avec les molécules d'eau piégées dans la triple hélice [3].

A la différence des protéines globulaires, on rencontre dans le collagène, une certaine régularité des séquences :

- La glycine apparaît une fois sur trois le long de la chaîne ;
- Les séquences Glycine-Proline-X et Glycine-Proline-Hydroxyproline sont fréquentes.

Les trois chaînes, enroulées les unes autour des autres, établissent des liaisons hydrogènes entre elles. Les résidus glycine se trouvent à l'intérieur du triple hélice, les groupements latéraux vers l'extérieur où ils peuvent être engagés dans des interactions intermoléculaires. Dans une fibre de collagène, ces trois chaînes ainsi que les molécules de tropocollagène sont reliées par des ponts covalents qui rendent la structure peu extensible.

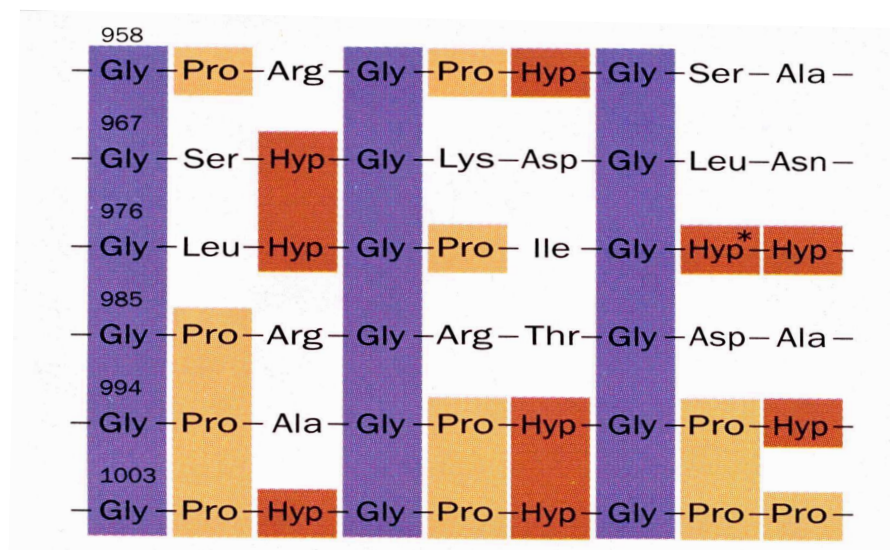


Figure I.3 : la molécule de collagène.

Chez l'animal jeune, les ponts covalents qui relient les molécules du tropocollagène entre elles, sont relativement labiles. Au cours du vieillissement, il se forme des liaisons covalentes intra- et intermoléculaires dites de « réticulation » qui assurent la continuité des molécules de collagène et augmentent sa stabilité thermique [4]. Des études de Browlee *et al.* (1981), sur la glycosylation enzymatique des protéines ont montré qu'une réaction de Maillard entre des sucres réducteurs et des acides aminés pouvait être responsable du vieillissement du collagène.

Il est possible de distinguer cinq types de collagène suivant leur structure et leur origine tissulaire :

- Le type I, qui est constitué de triples hélices ayant deux chaînes polypeptidiques identiques α_1 et une chaîne α_2 de composition différente. On le retrouve dans les tendons, la peau et les os.

- Les types II et III sont également des collagènes fibrillaires mais composés de trois chaînes identiques α . Le collagène de type II est localisé dans les cartilages et corps vitreux de l'œil, tandis que le type III, dans les vaisseaux sanguins et les muscles squelettiques.

- Les types IV et V, présents dans de nombreuses membranes, qui présentent des compositions plus complexes. (α_1 et α_2 sont des chaînes polypeptidiques constitutives des différents types de collagène qui se différencient par leur composition en acides aminés).

Le collagène de type I est une protéine fibreuse. Cette molécule est en forme de corde de 300 nm de long, la plupart de cette longueur étant constituée de portions formées par trois chaînes hélicoïdales imbriquées et ayant le même axe [5].

La séquence primaire de ces portions est un tripeptide (Gly-X-Y) qui sera répété entre 100 et 400 fois. X est un proline, acide aminé de formule brute $C_5H_9NO_2$, Y est un proline également ou parfois un hydroxyproline ($C_5H_9NO_3$) et Gly est mis pour Glycine, acide aminé de formule brute $C_2H_5NO_2$.

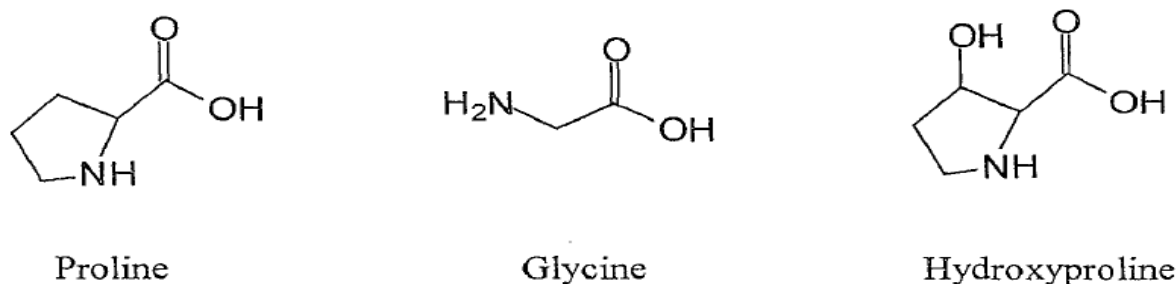


Figure I.4 : Acides aminés principaux du collagène.

Ainsi, ce tripeptide est constitué essentiellement de polyprolines entre lesquels viennent s'insérer des molécules de glycine qui ne comptent que des éléments d'hydrogène en chaîne latérale et qui permettent en ce sens de stabiliser et maintenir l'hélice formée des trois chaînes par liaisons hydrogène entre les chaînes latérales des molécules de glycine [1].



Figure I.5 : Structure et organisation de la molécule de collagène: représentation des liaisons de type hydrogène dans la triple hélice [2].

La stabilité de la molécule dépend aussi de la fréquence des hydroxyprolines qui permettent de former des liaisons hydrogènes avec la chaîne principale peptidique [6].

Ces molécules sont regroupées en fibrilles régulières de 100 nm de diamètre qui forment elles-mêmes les fibres. Des liaisons intra moléculaires de type hydrogène sont réparties le long des chaînes et entre les chaînes et permettent de stabiliser les fibrilles. Néanmoins, ces liaisons intra moléculaires n'existent pas à proximité des terminaisons des portions de chaîne, les télépeptides, régions très flexibles qui ne sont pas en structure hélicoïdale, rendant les fibres globalement insolubles puisque les terminaisons ne peuvent être dissoutes de manière enzymatique directe [7]. Un modèle moléculaire assisté par ordinateur a été élaboré pour étudier la structure de la protéine et le mode de formation des liaisons intra et intermoléculaires et a notamment permis de démontrer l'importance du rôle des télépeptides dans la stabilité de la molécule puisque leur flexibilité permet une conformation spatiale favorable à l'interaction entre les chaînes latérales [8].

La spectroscopie infrarouge est également utilisée depuis de nombreuses années pour étudier le cuir et plus particulièrement pour expliquer la structure et la composition du collagène [9].

Les fibres forment ensuite entre elles un réseau d'enchevêtrement par l'intermédiaire de liaisons covalentes. En l'absence de ces liaisons, la peau n'aurait aucune résistance mécanique [10]. Le collagène est relativement inerte aux attaques chimiques et enzymatiques sous conditions physiologiques mais pour augmenter sa résistance mécanique et sa résistance à la détérioration, il faut agir sur le renforcement du réseau d'enchevêtrement et sur la réduction de la quantité d'eau présente grâce au tannage.

I.3. Transformation de la peau en cuir

La transformation de la peau en cuir comporte toujours trois phases principales à savoir, le travail de rivière, le tannage, le corroyage - finissage.

I.3.1. Conservation des peaux

La peau fraîche est très riche en eau, à près de 75 %. Elle est putrescible. Abandonnée sans précaution, elle devient rapidement la proie des bactéries de la putréfaction qui la détruisent.

Cette peau fraîche ne pouvant pas être livrée immédiatement à la tannerie doit être traitée en vue d'assurer sa conservation. Les moyens employés ont pour but de déshydrater plus ou moins fortement la peau afin d'empêcher ou d'arrêter le développement microbien. Il existe trois modes de traitement pour assurer cette conservation [11]:

- Le salage
- Le séchage
- Le salage et le séchage combinés

I.3.2. Le salage

En Europe et dans tous les pays où le sel est abondant et bon marché, où les transports sont faciles, on utilise le salage. Cependant, dans ces mêmes régions, les peaux légères

(moutons, agneaux, chèvres, chevreaux) sont parfois séchées. C'est le cas des régions méditerranéennes. Il existe plusieurs façons de traiter les peaux fraîches par le sel. La plus employée est le salage en pile. Les peaux fraîches sont sommairement nettoyées côté chair. Puis on étale une peau sur le sol, côté chair au dessus. On la recouvre avec du sel. On place dessus une autre peau, on la recouvre de sel et ainsi de suite jusqu'à ce que la pile atteigne 1 mètre à 1 mètre 50 de hauteur. On laisse la pile ainsi pendant deux à trois semaines, durée nécessaire pour que le sel déshydrate suffisamment la peau. Ensuite, ces peaux salées peuvent être expédiées [12,13].

On peut également faire un traitement sur des peaux par saumurage. Dans ce cas, les peaux sont immergées dans une solution saturée de sel. L'opération s'effectue dans des cuves munies d'appareils d'agitation. La déshydratation est plus rapide, 24 heures environ. Mais l'installation des cuves, la préparation et la régénération de la saumure sont complexes, et nécessitent beaucoup de contrôles et d'entretien. Ce système est assez répandu en Amérique du Nord.

I.3.3. Le séchage

Cette méthode est employée dans les pays où le sel est rare et où les transports sont longs et difficiles. C'est le cas de l'Afrique par exemple.

Apparemment, le séchage est une opération simple. Il suffit d'étendre les peaux à l'air. L'eau s'évapore et l'on obtient des peaux sèches dont la teneur en eau est inférieure à 20%.

En réalité et compte tenu des régions où se pratique le séchage, certaines précautions sont à prendre (ce qui n'est pas toujours le cas). Il faut que le séchage soit rapide (1 à 2 jours), se fasse à une température inférieure à 40°C. Si le séchage est trop lent, la peau reste humide longtemps et les bactéries de la putréfaction pourront se développer et attaquer la peau. Si le séchage se fait à température trop élevée, la substance peau est dégradée et les modifications de structures physique et chimique sont telles que cette peau ne pourra pas être transformée en cuir [12,13].

I.3.4. Le salage et le séchage combinés

Cette méthode est utilisée dans les régions du monde où le sel est un produit abondant mais où les transports sont longs et difficiles. Les peaux sont en premier lieu salées généralement par la méthode de salage en pile puis ensuite elles sont séchées.

I.3.5. Classement des peaux

La peau ainsi traitée est appelée «peau brute ». En France, ce travail est généralement fait par des collecteurs, négociants ou vendeurs publics.

Les peaux sont classées en catégories et en poids suivant des conventions admises par les acheteurs, c'est à dire les tanneurs et les mégissiers (la tannerie transforme les peaux des bovidés et équidés et la mégisserie les peaux d'ovins et de caprins) qui trouvent ainsi les matières premières convenant le mieux pour les cuirs qu'ils désirent fabriquer.

I.3.6. Le travail de rivière

C'est la préparation de la peau au tannage, qui comprend une suite d'opérations destinées à éliminer les parties de la peau non utilisées dans la transformation en cuir: c'est-à-dire élimination de l'épiderme et de poils d'une part et du tissu sous-cutané, d'autre part. On ne conservera que le derme de la peau initiale qui est seul transformé en cuir.

Les opérations du travail de rivière sont les suivantes:

I.3.7. Trempe ou reverdissage

C'est le premier traitement effectué en tannerie. Il a pour but de faire reprendre à la peau l'eau qu'elle a perdue au cours de la conservation et d'éliminer les impuretés, souillures, etc. Il s'agit de ramener la peau à un état semblable à celui de la peau fraîche, c'est à dire de la réhydrater au maximum [14].



Figure I.6 : Coudreuse.

Pour cela, les peaux sont traitées dans des cuves ou dans des appareils à agitation (foulon coudreuse) remplis d'eau. La durée de reverdissage est variable en fonction du mode de conservation. Les peaux salées se réhydratent rapidement (24 à 36 heures), les autres reprennent l'eau plus lentement (3 à 4 jours). Il est indispensable que la réhydratation soit complète, sinon les opérations suivantes et plus tard le tannage ne pourront pas s'effectuer dans de bonnes conditions, ce qui compromet le résultat de la fabrication. Il faut également que le reverdissage se fasse dans les délais les plus courts possibles car la peau, même partiellement réhydratée, redevient très putrescible.



Figure I.7 : Foulons de tannage.

I.3.8. Epilage et pelanage

L'épilage et le pelanage ont pour objectif d'éliminer les poils, les substances interfibrillaires de l'épiderme et d'ouvrir la structure fibreuse.

L'épilage est réalisé par des moyens chimiques et mécaniques. Les substances kératineuses et la graisse sont éliminées des peaux, principalement avec des sulfures (Na_2S) et de la chaux $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Les réactifs utilisés provoquent aussi le gonflement et l'hydrolyse des fibres de collagène et constituent ainsi l'effet de pelanage

L'épilage et pelanage se produisent simultanément dans une coudreuse contenant une solution saturée de la chaux et sulfure de sodium pendant une durée de 24h.

Les peaux récupérées sont rincées pendant 15 minutes pour éliminer les sels ainsi formés. Le relâchement du poil nécessite un PH entre 11 et 13 et les peaux qui en résultent sont appelées les peaux en tripe [15].



Figure I.8 : Coudreuse dans la quelle on prépare les peaux tripe.

I.3.9. Ebouillage

L'ébouillage est une opération mécanique qui élimine l'épiderme et les poils relâchés ou dégradés par le pelain. Lorsque les peaux ont été traitées par des pelains peu actifs, les poils ne sont pas fortement dégradés. Il est alors nécessaire d'utiliser une machine qui, par frottement, sépare les poils. Dans le cas d'un traitement des peaux par des pelains très alcalins, les poils sont fortement dégradés et se détachent par simple rinçage [15].

I.3.10. Echarnage

L'écharnage est une opération mécanique qui élimine le tissu sous-cutané. On utilise une machine appelée « écharneuse ». Les lames du cylindre de la machine coupent le tissu sous-cutané qui tombe en lambeaux sous la machine et constitue les « carnasses », sous produit encombrant dont il faut se débarrasser.



Figure I.9 : Etape d'écharnage.

I.4. Opération de tannage

Le tannage est l'opération qui consiste à transformer une peau crue, raide et putrescible en deux matières souples et imputrescible: le cuir et la fourrure.

C'est une opération chimique qui consiste à fixer des produits tannants sur les fibres de la peau. Ces produits pénètrent dans les pores de la peau, la rendent imputrescible.

Les produits les plus utilisés pour le tannage sont: Chrome (sel de chrome, Alun, sulfate de chrome et potassium) [16].

I.4.1. Façonnage ou décrassage

Cette opération est destinée à éliminer mécaniquement par frottement les résidus épidermiques enfermés dans les follicules pileux afin d'obtenir une fleur très propre et lisse.

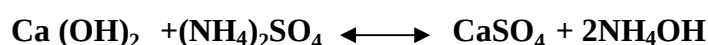
En effet, si ces résidus restent dans la peau, ils donnent après tannage des produits durs qui rendent la fleur rugueuse. Très souvent, les colorants se fixent différemment, ce qui provoque un mauvais unisson du cuir teint. Cette opération se fait à la machine et plus spécialement sur les petites peaux (veaux, chèvres, chevreaux, agneaux).

I.4.2. Déchaulage

Le déchaulage est la première étape de préparation au tannage. Elle a pour objectif d'éliminer la chaux résiduelle des peaux et d'amener les peaux dans un état optimal pour le confitage. Ceci implique une réduction graduelle du PH (par lavage et addition de produits chimiques de déchaulage). Le déchaulage est réalisé dans un foulon.

I.4.2.1. Théorie du déchaulage

L'opération consiste à déchauler les peaux en les trempant dans une solution diluée d'acide, qui réduit le gonflement provoqué par la chaux, généralement dans cette phase, on utilise le sulfate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ou le decalycinant, permettant d'éliminer le calcium qui relie les acides aminés du collagène et minimiser le gonflement du derme selon les réactions suivantes:



L'alcalinité forte de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ est remplacée par une base faible NH_4OH ce qui conduit à une solution tampon dont le PH se stabilise à PH 8 à 9. Le risque de gonflement acide est donc pratiquement nul, Les sels formés sont très solubles et s'éliminent facilement par rinçage [16,17].

I.4.3. Confitage

Le confitage est une action biochimique effectuée au moyen de produits enzymatiques, appelés « confits ». Il a pour but de:

- Dégrader partiellement et totalement les fibres élastiques qui donnent la nervosité à la peau, contribuant ainsi à augmenter la souplesse du cuir,

- Décrasser la fleur en dégradant les résidus épidermiques pour les éliminer et rendre la fleur plus propre et plus lisse [18].

I.4.3.1. Produits de confitage :

Les produits de confitage sont classés en deux types:

- Confits naturels: ce sont des résidus enzymatiques de la digestion à base de Son ou de crotte.
- Confits artificiels: on distingue les confits pancréatiques (enzyme de pancréas) et les confits microbiens qui sont préparés en cultivant en milieu aseptique une bactérie qui secrète la protéase, l'enzyme est séparé du milieu et conservé dans un flacon et son activité reprendra dès qu'elle sera mise en présence des protéines en milieu aqueux.

La quantité de confit qu'on introduit au foulant est de 0.4% par rapport à la quantité des peaux [18].

- **Action sur le collagène :**

Le confit a une action faible sur le collagène. Par contre, si la peau a été chaulée, l'action du confit est un peu plus élevée donc le pelanage et le confitage sont liés et l'action du confit est d'autant plus forte que le pelanage a été poussé. Une peau profondément confitée et examinée au microscope montre une défibrillation très nette[19].

I.5. Le picklage

Le picklage est la dernière opération de préparation au tannage. Il consiste à traiter la peau dans un milieu fortement acide en présence de sel, généralement de l'acide sulfurique et du chlorure de sodium. Le picklage acidifiant et déshydratant la peau peut être utilisée pour différents buts: pour assurer la conservation de la peau en tripe et/ou pour préparer la peau en tripe au tannage au chrome [11].

Cette acidification est indispensable pour la pénétration des sels de chrome lors du tannage.

Le picklage peut être pratiqué :

- Soit pour préparer la peau au tannage par le chrome.
- Soit pour au tannage par des autres produits.

I.5.1 Produits utilisés :

Le sel le plus employé est le chlorure de sodium NaCl qui donne des cuirs plats, mais des fleurs fines et lisses, on le remplace dans certaines fabrications par le sulfate de sodium qui améliore le plein.

L'acide le plus utilisé est l'acide sulfurique combiné, le plus souvent avec l'acide formique qui donne en présence de ses sels (formiate de sodium ou de calcium) un tannage au chrome à action plus douce et à pénétration plus rapide. Si l'on dispose de peaux brutes à grains grossiers, on peut utiliser l'acide chlorhydrique qui donne une fleur plus fine et plus lisse.

I.5.1.1. Mode opératoire

Après déchaulage confitage, on prépare le bain de pickle avec :

- 80% d'eau, 8 à 10% de sel, et 0.2% d'antiseptique pour éliminer l'odeur désagréable.

On foule pendant environ 20 min, On prépare 0.7% d'acide formique dilué dans un baril de 120 L pour éviter la destruction de la peau puis on l'ajoute de l'entonnoir du foulon. Après 30 minutes, on ajoute ainsi 0.5% d'acide sulfurique de la même façon pour déboucher les pores de la peau, on laisse le foulon tourner pendant 3 heures et on fait le contrôle de fin de picklage.

I.5.1.2. Le contrôle du PH

Le contrôle du pH du bain s'effectue à l'aide du papier PH : $\text{PH} = 2.5 - 3$. Le contrôle du PH de la peau s'effectue à l'aide d'indicateur coloré (vert de bromocrésol) : La coupe doit être jaune [11].

PH	3.8	$3.8 < \text{PH} < 5.4$	$5.4 < \text{PH}$
Nature de la coloration	Jaune	Vert	Bleu

Tableau I.1 : le PH du picklage.

I.6. Le corroyage – finissage

Le tannage a transformé la peau en tripe en cuir. A ce stade, le matériau obtenu est imputrescible et peut être conservé sous certaines conditions, durant quelques mois: c'est une forme de commercialisation que l'on appelle le « Wet Blue » pour les cuirs tannés au chrome. Dans le cas du tannage végétal, on parle de « cuir en croûte ». Si toutefois le cuir est séché à ce stade, le produit obtenu ne possède pas les propriétés requises pour la confection d'objets ou d'articles utilisables. Il faut faire subir à ce cuir une série d'opérations avant et après séchage en vue de lui conférer les propriétés nécessaires aux utilisations auxquelles on le destine. C'est le but de la troisième phase des opérations de la tannerie: le corroyage – finissage [20].

I.6.1. Principe du corroyage - finissage

Le corroyage - finissage transforme le cuir en cuir fini. Les opérations sont nombreuses et variées et dépendent du type de cuir fini que l'on veut obtenir. Il faut noter qu'à partir d'un même cuir, on pourra en fonction des opérations de corroyage - finissage, obtenir différents cuirs finis. Par exemple à partir de gros cuirs de tannage végétal, on peut préparer du cuir à semelles, du cuir pour dessus de chaussures (cuir en huile), des cuirs industriels ... A partir du cuir au chrome, on peut préparer des cuirs à dessus de chaussures fini sur fleur, du cuir velours ou façon daim, du cuir avec une impression sur fleur ... D'une façon générale, on peut classer ces opérations en trois groupes [20,21]:

- Les opérations mécaniques (action d'outils ou de machines)

- Les opérations chimiques (réactions chimiques et produits)
- le séchage

I.6.2. Opérations mécaniques du corroyage – finissage

Les opérations pratiquées sur le cuir humide sont essentiellement:

- l'essorage, élimination mécanique d'un fort pourcentage d'eau du cuir • le refendage et le dérayage, pour obtenir l'égailisation du cuir en épaisseur
- la mise au vent en vue de donner au cuir une surface plane
- le retenage, seconde mise au vent sur le cuir à demi sec

Les opérations pratiquées sur le cuir après séchage sont :

- le battage et le cylindrage, qui confèrent de la fermeté au cuir.
- le palissonnage, pour assouplir le cuir.
- le meulage ou ponçage, qui donnent un aspect velouté à la surface du cuir
- le lissage, le repassage et le satinage, qui donnent un aspect lisse et brillant à la surface du cuir.
- l'impression qui consiste à imprimer un « grain » artificiel sur la surface du cuir
- le liégeage pour réassouplir et accentuer le grain naturel du cuir [21].

I.7. Essorage

Il permet d'éliminer mécaniquement une forte proportion d'eau du cuir. L'opération peut se faire à la presse, mais on utilise surtout des machines à cylindres de feutre. Le cuir humide passe entre deux cylindres de feutre, sous une forte pression. Après essorage, le cuir renferme environ 50 % d'eau. Cette phase est nécessaire pour réaliser d'autres opérations: refendage, dérayage, mise au vent, séchage.

I.8. Refendage

Il a pour but d'égailiser le cuir en épaisseur en le séparant en deux feuilles, l'une portant le côté fleur d'épaisseur uniforme, l'autre correspondant au côté chair et appelé croûte. Cette partie représente, dans la plupart des cas, un matériau parfaitement utilisable pour la réalisation d'articles (croûte velours par exemple) représentant une certaine valeur commerciale, donc un gain pour le tanneur. Le refendage est pratiqué pour les cuirs dont l'épaisseur initiale est très supérieure à celle du cuir fini [20,21].

I.9. Dérayage

Comme le refendage, il permet d'égailiser le cuir en épaisseur, mais dans ce cas, l'excès de cuir est éliminé à l'état de copeaux appelés dérayures qui constituent un déchet ne trouvant pas d'utilisation dans la tannerie. Cette opération est pratiquée sur les cuirs dont l'épaisseur est voisine de celle du cuir fini. Le dérayage est également pratiqué sur les croûtes obtenues par refendage.

Ces deux opérations interviennent sur le cuir avant les opérations chimiques en humide telles que retannage, teinture, nourriture [20].

I.10. Retannage

C'est une seconde mise au vent exécutée sur le cuir à demi sec. Cette opération est presque exclusivement pratiquée dans la fabrication des cuirs lissés de tannage végétal. Les opérations qui suivent sont pratiquées après le séchage des cuirs.

I.10.1. Meulage ou ponçage

L'opération est pratiquée sur fleur ou chair pour modifier l'aspect de ces surfaces.

I.10.2. Lissage, repassage, satinage

Ces opérations sont effectuées sur le côté fleur, au cours du finissage proprement dit afin de rendre cette surface plus lisse et plus ou moins brillante. Le lissage est opéré par le frottement sur le cuir d'un cylindre de verre.

- Le repassage se fait avec un fer à repasser à chaud.
- Le satinage consiste à presser la surface du cuir contre une plaque lisse chauffée.
- Le satinage se fait généralement entre les plateaux d'une presse hydraulique.

I.10.3. Opérations chimiques

Il s'agit des opérations suivantes:

- La teinture sur cuir humide
- La nourriture sur cuir humide
- Le finissage proprement dit exécuté sur cuir sec

I.10.4. La teinture

Cette opération a pour but de colorer le cuir par fixation chimique de colorants sur les fibres, Cette combinaison est réalisée plus ou moins profondément dans l'épaisseur du cuir suivant les articles fabriqués. On n'utilise pas les mêmes colorants pour le cuir au chrome que pour le cuir végétal. Les

Colorants acides (anioniques) se fixent particulièrement bien sur le cuir au chrome et moins facilement sur le cuir de tannage végétal. Les colorants basiques (cationiques), au contraire, ont une affinité très forte pour le cuir au tannage végétal. De même, la préparation du cuir à la teinture se fait différemment selon le mode et le type de tannage employé. Dans le cas du tannage végétal où l'on part le plus souvent de cuir sec (en croûte), l'essentiel des opérations consiste en une élimination et un renouvellement plus ou moins poussés du tannin adhérent le plus souvent en excès à la surface, celui-ci se colorant sous l'action de la lumière.

Les peaux sont à nouveau mouillées puis subissent un détannage partiel suivi d'un léger retannage. Cette dernière étape consiste à fixer superficiellement des tannins végétaux frais sur lesquels le colorant se développera plus facilement.

Dans le cas du tannage au chrome où l'on part de cuir humide, il faut avant tout diminuer l'acidité provenant de l'évolution des sels de chrome. On procède alors à une neutralisation qui consiste le plus souvent à faire agir de faibles quantités de bicarbonate de sodium sur les cuirs refendus et dérayés, sous agitation dans un foulon. On poursuit cette préparation à la teinture,

par le retannage, opération qui conditionne l'obtention de propriétés bien définies sur le cuir fini. Selon la qualité et l'aspect du cuir tanné et selon sa destination, on effectue le traitement dans le même foulon par action d'un tannin végétal, minéral ou synthétique ou encore par une résine. L'opération de teinture suit celle du retannage et s'opère dans un bain chaud. La température doit être compatible avec le cuir. Pour le cuir au chrome, il est possible de travailler à 70°C, tandis que pour le cuir de tannage végétal, il ne faut pas dépasser 50°C. Il faut noter également que la pénétration et la fixation des colorants sur le cuir se fait dans des conditions assez précises, ce qui nécessite des constitutions de bains de traitements et des contrôles très rigoureux [20,21].

I.10.5. La nourriture

Cette opération consiste à faire absorber au cuir des quantités variables de matières grasses dans le but, soit de maintenir la souplesse du cuir, soit de lui conférer une certaine imperméabilité à l'eau, soit les deux à la fois.

Lorsque l'on ne cherche qu'à conserver la souplesse du matériau, les quantités de matières grasses introduites sont relativement faibles, 3 à 6 % dans le cuir fini. Dans le cas d'imperméabilisation, il faut faire absorber au cuir de très fortes quantités de matières grasses, jusqu'à 30 %. Du point de vue pratique, on distingue trois méthodes:

- Pour l'introduction de faibles quantités de matières grasses, ce qui est le cas le plus fréquent, le cuir est traité par une émulsion d'huile dans l'eau. Les huiles employées sont surtout d'origine animale. La méthode s'appelle nourriture. La nourriture dans ce cas s'effectue immédiatement après la teinture au foulon et s'effectue dans le même appareil.
- Pour faire absorber de grandes quantités de matières grasses au cuir, on le traite par une émulsion d'eau dans les matières grasses. Celles-ci sont des mélanges renfermant toujours une forte proportion de graisses concrètes à la température ordinaire. Il s'agit généralement de suif mélangé avec des huiles d'animaux marins. Cette technique est dénommée mise en huile. Elle est pratiquée dans un foulon chauffé [21].

I.10.6. Le finissage proprement dit

Il s'agit de donner au cuir un aspect de surface convenable et quelques propriétés conformes à son utilisation. De plus, on peut donner à la surface un aspect plus ou moins brillant et lui communiquer des propriétés de résistance à l'eau, au frottement et des facilités d'entretien. Pour atteindre ces objectifs, il existe un très grand nombre de possibilités, mais d'une façon générale, il s'agit dans la plupart des cas de préparations plus ou moins couvrantes, colorées ou non. Ce sont des dispersions de pigments colorés ou non dans des solutions ou émulsions de liants plus ou moins plastifiées.

Les différents finissages se distinguent essentiellement par la nature du liant, les pigments dispersés étant généralement les mêmes dans tous les cas. On distingue quatre types de finissages:

- Les finissages à l'eau
- Les finissages cellulosiques
- Les finissages à base de polymères synthétiques filmogènes
- Les vernis

I.10.6.1. Les finissages à l'eau

Dans ce cas, le liant est constitué par des protéines telles que caséine et albumine. Ces finissages sont peu couvrants, ne brillent qu'après l'opération mécanique du lissage, sont assez sensibles à l'eau, insensibles aux solvants organiques, ils résistent à la chaleur et gardent au cuir son aspect naturel. Avant d'appliquer ces finissages, la surface du cuir subit un « dégraissage-acidage ». Le but de ce traitement est d'éliminer la matière grasse superficielle et d'acidifier légèrement la surface afin d'assurer un meilleur accrochage du film de finissage. Après l'application, on traite la pellicule formée par du formaldéhyde pour assurer l'insolubilisation des protéines, en particulier de la caséine [22].

I.10.6.2. Les finissages cellulosiques

Pour ces finissages, le liant est constitué par de la nitrocellulose dissoute dans des solvants organiques. Ils sont très couvrants, brillent naturellement, insensibles à l'eau, mais très sensibles aux solvants organiques, leur résistance à la chaleur est moyenne. Ils ne sont pas toujours très stables au vieillissement; dans le temps, ils perdent parfois de leur souplesse et deviennent cassants. Ils sont rarement employés seuls et constituent généralement la couche de surface appliquée sur les finissages à l'eau ou sur ceux de la catégorie suivante afin d'améliorer la résistance au frottement humide.

I.10.6.3. Les finissages à base de polymères synthétiques

Les finissages dont le liant est constitué de polymères synthétiques sont généralement employés sous forme de polymères et copolymères acryliques. Ces finissages sont très couvrants, stables au vieillissement, relativement peu sensibles à l'eau mais sensibles à la chaleur. Ils brillent convenablement après l'opération. Ils sont très employés pour toutes les catégories de cuir [22].

I.10.7. Les vernis

Les vernis se faisaient autrefois avec de l'huile de lin cuite dans laquelle étaient dispersés des pigments. Aujourd'hui, on utilise des polymères de synthèse, en particulier les polyuréthanes. Ces produits sont mis en solution dans des solvants organiques. Ils donnent des films élastiques très résistants à l'eau et même aux solvants.

I.10.8. Séchage

Le séchage du cuir a une grande importance dans le cycle de la transformation de la peau en cuir, car cette opération a des incidences techniques (influence sur la qualité du cuir) et économiques (influence sur le prix de revient, fonction du rendement en surface par exemple). D'une manière générale, il est recommandé de ne pas sécher le cuir trop rapidement à haute température. Mais il ne faut pas que l'opération soit trop longue sous peine d'immobiliser les matériaux trop longtemps et de nécessiter de grandes surfaces de séchoir. Pour le cuir de tannage végétal, il est difficile d'accélérer le séchage. C'est pourquoi, le plus

souvent, les cuirs sont séchés à l'air libre ou dans des locaux reproduisant les conditions naturelles.

Dans le cas du cuir de tannage au chrome, moins sensible à la chaleur, il est possible d'accélérer le séchage. Il faut considérer les divers stades auxquels il faut faire sécher le cuir.

I.10.9. Le cuir fini

L'utilisation d'un matériau pour des articles déterminés exige la connaissance de ses propriétés qui ont une répercussion directe à la fois sur la conception des articles manufacturés, leur mode de fabrication ainsi que sur l'usage. Avant sa commercialisation, le cuir fini devra donc subir différentes opérations :

- La totalité de la fabrication est soit pesée (fabrication de cuir à semelle), soit mesurée en surface (fabrifications autres que le cuir à semelle)
- Un pourcentage préétabli de la fabrication est soumis à des contrôles chimiques et à des contrôles physiques. Bien que la nécessité de méthodes scientifiques d'examen ne soit pas toujours comprise dans l'industrie du cuir et que l'établissement de spécifications pour le cuir rencontre de sérieuses difficultés, dans la plupart des cas les propriétés ne peuvent se définir que par des valeurs numériques [23].

Ceci permet, en dépit des irrégularités dues à l'hétérogénéité du matériau, à la race, au sexe de l'animal dont est issue la peau, de disposer de valeurs ou de références utiles, autant pour le fournisseur tanneur ou mégissier que pour l'utilisateur.

I.11. Origines du Chrome

Le chrome a été découvert par Louis Nicolas Vauquelin en 1797 à partir du « Plomb rouge de Sibérie », Chromate naturel de Plomb.

Ses premières utilisations apparurent avec l'élaboration de pigments vers l'année 1800 en France, Allemagne et Angleterre [24]. Dans les vingt-cinq années qui suivirent, les composés du chrome furent employés dans des procédés de coloration du textile et le tannage des cuirs. Depuis, la consommation n'a cessé de croître.

I.11.1. Propriétés physiques et chimiques du Chrome

Le Chrome appartient aux éléments de transition de la première série (groupe VI B). Sa configuration électronique est $3d^5 4s^1$ de numéro atomique 24 et, comme tous les éléments de transition, il existe sous plusieurs états d'oxydation depuis Cr (0), la forme métallique, jusqu'à Cr (VI). Cependant, Cr (I), Cr (II), Cr (IV) et Cr (V) ne se situent pas à des valences stables et sont donc rencontrés très rarement dans l'environnement, cependant seuls le trivalent et l'hexavalent se rencontrent fréquemment [24].

Le chrome est extrêmement résistant à la corrosion. Il est soluble dans les acides minéraux non oxydants, mais insoluble à froid dans l'eau ou HNO_3 concentré ou dilué. Le chrome (VI) est stable dans un environnement oxydant (potentiel redox (E_r) >10 mV,

PH >6), principalement, sous forme anionique $[\text{HCrO}_4^-]$, $[\text{CrO}_4^{2-}]$. Le chrome (III) se trouve sous forme cationique $[\text{Cr}^{3+}]$, $[\text{Cr}(\text{OH})^{2+}]$, $[\text{Cr}(\text{OH})_2^+]$ et sous forme anionique $[\text{Cr}(\text{OH})_4^-]$; il forme aussi d'autres composés sous forme de complexes où leur charge dépend de celle du ligand inorganique ou organique.

Le chrome forme de nombreux complexes dont l'étude théorique de ces derniers est liée au nom de Warner [25]. Le chrome est extrêmement résistant à la corrosion. Il est soluble dans les acides minéraux non oxydants, mais insoluble à froid dans l'eau ou HNO_3 concentré ou dilué.

Le tableau I.4, ci dessous, met en relief certaines propriétés physico-chimiques du chrome.

Symbole chimique	Cr
Aspect	métal blanc, brillant, dur et cassant
Masse atomique	51,996
Numéro atomique	24
Point de fusion	1857 °C
Point d'ébullition	2672 °C
Densité (20°C)	7,2
Isotopes stables 50	4,3 %
52	83,76 %
53	9,55 %
54	2,38 %
Minerai d'origine	La chromite : minerai de Fer et de

Tableau I.2 : Propriétés physiques et chimiques du chrome [24].

I.11.2. Sources de contamination par le Chrome

Le chrome est un élément présent dans l'environnement surtout à l'état trivalent ou hexavalent. Ces formes possèdent chacune des propriétés particulières (solubilité, toxicité. . .) [26]. Son rejet est dû essentiellement à ses multiples utilisations dans diverses activités industrielles, parmi lesquelles on peut citer, la métallurgie, la chimie, la pharmacie, production d'aciers inoxydables et réfractaires, les pigments, la préservation du bois, le tannage des cuirs.

Le Chrome fait partie des métaux les plus utilisés dans le monde : il est au 4^{ème} rang en tonnage, avec une production annuelle de 10 millions de tonnes. Les sources d'émission du Chrome sont trois branches principales de l'industrie [24] :

Métallurgie, réfractaire et chimie.

En 1994, au CANADA, on a estimé que des déchets contenant plus de 5000 tonnes de Chrome sous diverses formes sont éliminés chaque année. Au courant de l'année 1988, les incinérateurs produisaient des cendres contenant 830 tonnes de Chrome rejetées en partie dans le sol [27].

I.11.3. Les Complexes de chrome

I.11.3.1. Théorie de Warner

Selon Werner, le complexe de chrome est un édifice polyatomique constitué d'un atome métallique (chrome), qui occupe une position centrale, et d'un certain nombre d'espèces ioniques (positives ou négatives) ou des molécules (minéraux ou organiques) appelés ligands (coordinats) dissimilés à leurs réactifs.

Certains ligands ne contractent qu'une seule liaison avec l'ion coordinateur (chrome) et sont dits : ligands unidentés. D'autres peuvent en contracter plusieurs. Ce sont des ligands multidentés [25].

L'ion complexe est représenté, conventionnel à l'intérieur de deux crochets, tandis que les anions décelables sont disposés à l'extérieur.

Dans l'ion complexe, le chrome possède deux sortes de valences :

Les valences principales : si elles sont saturées par des radicaux décelables par leurs réactifs, ces ions sont disposés à l'extérieur des crochets, et si elles sont saturées par des radicaux non décelables c'est-à-dire masqués à leurs réactifs, ces ions sont placés à l'intérieur des crochets. Cette liaison est représentée par un trait continu [25].

Les liaisons de coordination : elles s'effectuent qu'à l'intérieur des crochets, leur nombre dépend du rayon de l'ion et de son degré d'oxydation. Le bloc d: métaux de transition in: Chimie : molécules, matière, métamorphose. 3^{ème} édition, De Boeck Université, Paris, 1998 ; l'indice de coordination est de six pour Cr^{3+} et quatre pour Cr^{6+} . Elles sont représentées par un trait continu [28].

La charge électrique globale du complexe de chrome est égale à la somme algébrique des charges de l'ion de chrome et de celles des ligands, lorsque ceux-ci sont ioniques.

I.11.3.2. Stabilité des complexes

Un complexe stable signifie qu'il existe et que, sous des conditions adaptées, il peut être conservé longtemps. Les facteurs affectant la stabilité des complexes sont :

a) Champ électrostatique autour du cation

Parmi les complexes formés par un ligand défini et un ion métallique dans lequel le métal peut présenter plusieurs degrés d'oxydation, ceux où le métal a le degré d'oxydation le plus élevé sont presque toujours les plus stables [29].

b) Interaction ion métallique (chrome)- ligand

La formation de liaisons datives p joue un rôle important. Cette liaison est le résultat de l'interaction des orbitaux d complets de l'atome central avec les orbitales p ou d libres du coordinaat. De telles liaisons p conduisent à une augmentation de la stabilité du

complexe formé [30].

c) Chélation

Des molécules polydentates fortement liés au cation par plusieurs liaisons de coordination, forment des chélates particulièrement stables avec les ions de transition. De tels ligands substituent tous les autres ligands du cation et le masquent à ses réactifs.

La stabilité des complexes est fortement accrue par chélation : les bons agents chélateurs multidentés tel qu'EDTA [31].

I.11.4. Utilisations du chrome

Le chrome fut utilisé au début de XIX^{ème} siècle dans les procédés de pigmentation aux bichromates pour la photographie. Il est utilisé dans un grand nombre d'applications industrielles exploitant ses qualités dans le processus de tannage, dans le chromage électrolytique, l'industrie de peinture et la photographie.

I.11.5. Répartition naturelle du chrome

Ce métal se trouve dans tous les compartiments de l'environnement, dans l'eau, l'air et le sol mais aussi par extension dans les organismes vivants.

I.11.6. Devenir du Chrome

I.11.6.1. Dans les sols

La migration du Chrome dans l'environnement est difficile à prévoir. Elle est fonction de nombreux paramètres, tels que la forme chimique initiale du Chrome, la perméabilité du sol, sa porosité, son PH, sa composition minéralogique, sa teneur en matière organique, ainsi que la température et l'activité biologique [26].

Le Chrome trivalent moins, mobile, l'orme des oxydes, des hydroxydes Chromiques et peut persister dans le sol. Sa biodisponibilité par les organismes vivants est limitée. Dans les conditions anaérobies, le Chrome hexavalent, est réduit en Chrome trivalent [27]

I.11.6.2. Dans les eaux

Le Chrome dans les eaux de surface, est soluble et peut persister sous forme d'oxyacides ou d'anions, tels que, Chromate CrO_4^{2-} , hydrochromate HCrO_4^- , dichromate $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, polychromates $[\text{Cr}_n\text{O}_{3n+1}]^{2-}$, peroxochromate HCrO_6^- . Il est biodisponible par les organismes vivants [27].

Il a été montré que le Cr (III), peut être oxydé en Chrome Cr (VI) toxique par l'intermédiaire d'oxydants comme H_2O_2 , qui se forme photochimiquement dans les eaux de

surface [27].

I.11.6.3. Dans l'atmosphère

Le chrome rejeté dans l'atmosphère à partir de diverses sources telle que l'incinération des déchets solides, est sous forme hexavalent [26].

L'incinération des déchets solides au chrome constitue une source importante de pollution de l'air, des sols et des eaux. La présence de ce métal dans l'air sous une forme particulaire, le rend encore plus toxique et plus susceptible de polluer des espaces plus importants de l'environnement.

La taille des particules de Chrome dans l'air étant un paramètre plus effectif de ses effets biologiques sur l'environnement. Il peut atteindre les alvéoles pulmonaires, véritables échangeurs air/sang, ainsi que tous les organes, ce qui fait de la voie respiratoire une voie de contamination très efficace [26].

I.11.7. Effets biologiques du Chrome

Il existe dans la nature un équilibre subtil entre les quantités d'oligo-éléments indispensables au fonctionnement des organismes vivants, et celles qui induisent une perturbation de leur fonctionnement. Tout organisme vivant a besoin pour se développer de quantités minimales de certains éléments (Fe, Mg, Ca, Co, Mn, Ni, Zn, Cr. . . .). Ceux-ci interviennent à tous les niveaux des réactions métaboliques, comme cofacteurs enzymatiques ou parties actives des réactions biochimiques (oxydoréduction, hydrolyse, hydratation, condensation...). Lorsqu'ils sont en excès, ces mêmes métaux exercent leurs effets toxiques essentiellement par inhibition catalytique ou par dénaturation enzymatique.

Les composés du chrome hexavalent traversent les membranes biologiques plus facilement que les composés trivalents. Les chromates sont toxiques même en concentrations relativement faibles [25].

I.11.8. Effet du Chrome sur l'homme

La cancérogénité des composés du Chrome a fait l'objet de recherche dans une vaste gamme de populations exposées en dehors ou en milieu de travail [28].

Une relation entre l'exposition au Chrome et les cancers de l'appareil respiratoire et des reins a été constamment observée. Outre, ces propriétés cancérigènes, le Chrome cause de sévères diarrhées, des ulcères, et irrite la peau et les yeux [28].

Le Chrome contenu dans l'environnement (eau, air, sol) peut se retrouver dans la chaîne alimentaire et entraîner la contamination de l'homme [26].

Les contaminations chroniques engendrées chez l'homme peuvent être : la dégénérescence des cellules, la pathologie physique et mentale, l'anémie, des troubles dermatologiques et de fécondité [25].

En 1987, dans un village de Chine, la mortalité imputable au cancer du poumon et de l'estomac a révélé un nombre de décès élevé, dû à l'eau potable qui contenait des concentrations élevées en chrome hexavalent. Des affections respiratoires, comprenant

des ulcérations nasales, la toux, des éternuements, des irritations et des saignements du nez, des bronchites et des diminutions de la fonction pulmonaire, ont été signalés chez des travailleurs exposés à des concentrations de chrome hexavalent de seulement 2 à 20 μm^3 [27].

I.11.9. Effet du Chrome sur les organismes vivants aquatiques

Les organismes vivants aquatiques sont sensibles au chrome trivalent et hexavalent. Au cours de tests effectués [27] sur des bactéries, algues, daphnies et poissons, le chrome hexavalent se révèle plus toxique quelque soit l'espèce considéré. Il traverse rapidement les branchies et touche les organes, comme le foie, les reins et la rate, et s'accumule facilement dans ces organismes. Le chrome trivalent est toxique, par suite de son dépôt en grande quantité dans les branchies, qui entraînent des lésions tissulaires.

I.11.10. Effet du Chrome sur le sol et les végétaux

Des effets dus principalement au Chrome hexavalent, sont induits chez les microbes du sol, tels que des changements d'abondance des espèces et des modifications de la transformation de l'azote et des activités enzymatiques [27].

Des études ont révélés que le Chrome hexavalent est plus toxique que le chrome trivalent vis - à-vis des végétaux. Néanmoins, la présence dans le sol de teneur en Chrome trivalent (le l'ordre de 150 μg par gramme de poids sec ou d'avantage peut inhiber la croissance des espèces végétales sensibles [27].

I.12. Le Tetrakis (Hydroxymethyl Phosphonium) Sulfate (THPS)

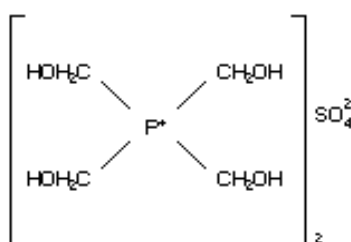
Le tetrakis (hydroxyméthyle phosphonium) sulfate est utile dans une grande variété d'industries, y compris la finition textile et le tannage en cuir, la production de pétrole et de gaz et le traitement industriel de l'eau. Sa large gamme d'utilisation est basée sur des propriétés multifonctionnelles qui en font un agent efficace pour l'ignifugation, la réticulation des protéines et la séquestration des métaux et le contrôle des dépôts [33].

I.12.1. Les propriétés de Tetrakis (hydroxyméthyl phosphonium) Sulfate (THPS)

La formule chimique	$[(\text{HOCH}_2)_4\text{P}]_2 \text{SO}_4$
Masse moléculaire	406,26g
Point de fusion	-35°C
Point d'ébullition	111°C
Densité	1,4g/ml
Solubilité dans l'eau	10g /100ml à 18°C
Description générale	Liquide transparent incolore

Tableau I.3 : les propriétés de THPS [32,33].

Formule structurale



I.12.2. Le tannage de cuir

Tetrakis (Hydroxymethyl Phosphonium) Sulfate peut être un substitut efficace pour le chrome dans le tannage des peaux. L'utilisation de THPS produit une peau blanche et permet au tanneur de réduire l'utilisation de sels de chrome dangereux [32,33].

I.12.3. Gisement de pétrole

Tetrakis (Hydroxymethyl Phosphonium) Sulfate agit comme un agent de traitement des sulfures de fer dans les eaux pétrolifères en le transformant en un complexe hydrosoluble. Il a été démontré que l'ajout de petites quantités de THPS à l'eau produite contenant du sulfure de fer réduirait effectivement le taux de sulfure de fer dans l'eau et éliminerait les dépôts des surfaces des tuyaux, des filtres et d'autres équipements [33].

I.12.4. Les avantages de THPS

Les avantages comprennent une réduction de la corrosion des tuyaux et des composants de la pompe, une durée de vie améliorée du filtre, une perméabilité améliorée au puits, une efficacité accrue de la séparation huile / eau et une formation réduite de brillance dans les eaux extracôtières.

Dans la finition textile, Tetrakis (Hydroxymethyl Phosphonium) Sulfate est utilisé pour conférer un retard de flamme au tissu de coton. Ceci est réalisé en formant d'abord un précondensat avec de l'urée et un durcissement ultérieur du précond

Dans la finition textile, Tétrakis (Hydroxyméthyl Phosphonium) et sulfate est utilisé pour ignifuger le tissu de coton. Ceci est réalisé en formant d'abord un pré-condensat avec de l'urée et le durcissement ultérieur du précondensat sur le tissu.

**Matières premières
et
techniques expérimentales**

II. Partie expérimentale

Notre stage pratique a été effectuée au sein de la mégisserie de ROUIBA et au sein de laboratoire de chimie appliquée et de génie chimique (LCAGC) de l'Université Mouloud Mammeri de TIZI OUZOU, ce dernier se repose sur l'éventuelle substitution du chrome par les dérivés phosphates lors du tannage des peaux.

Cette mégisserie de ROUIBA est une unité de l'entreprise nationale des cuirs a été inauguré en 1966, par la société nationale des Algériennes T.A.L dans le cadre des accords Algero-yougoslaves.

Au début de ses activités, elle était à la fois tannerie et mégisserie sa structure de production comprenait à la fois la transformation des cuirs de bovins, de caprins et d'ovins.

En 1967, elle abandonna toutes la production des cuirs de bovins au profit de deux tanneries d'où l'une venait de se construire par les bulgares (tannerie de JIJEL) et l'autre qui venait de faire l'objet de rachat et de rénovation (tannerie d'EL AMIRE), la tannerie de ROUIBA devenue tous simplement mégisserie qui travaille encore la peau de caprins.

En 1974, ROUIBA s'est spécialisée définitivement dans le traitement des peaux d'ovins, les peaux de caprins sont abandonnées au profit de la mégisserie de BATNA.

Ces peaux d'ovins, considérées comme matières première subissent un traitement dans le but d'obtenir un cuir fini destiné pour la confection des effets vestimentaires, la maroquinerie et la fourrure.

Dans le département de fabrication que nous avons pu avancer dans nos essais, qui contient des sections différentes :

II.1. Section de rivière

Cette section a pour fonction principale de préparer la peau au tannage.

II.1.1. Reverdissage

Une section qui a pour but de rendre la peau sans gonflement naturel et de la débarrasser des souillures, des protéines solubles et de agents de conservation.

Cette opération consiste à faire tourner la peau brute mélangée avec de l'eau et de savon dans des coudreuses. Le temps, le type d'action mécanique seront différent selon la peau : fraîche, salée et sèche.

II.1.2. Enchaucenage

L'opération qui a pour but de faciliter le délainage. Dans un premier temps, si l'on veut pas récupérer les poil, un mélange de sulfure de sodium (NaS) et de chaux hydraté (Ca(OH)_2) est ajouté dans la coudreuse lors du dernier bain de verdissage ou lors d'un nouveau bain.

Dans le second cas, les agents d'épilage pénètrent depuis le coté chair (là ou il n'y a pas de poils) et le processus se termine lorsque le poil peut être arraché à la main.

On procède ainsi lorsque des peaux de moutons et que l'on veut récupérer la laine

II.2. Section laine

Cette section a pour but l'élimination du poil ou de la laine et de l'épiderme les opérations effectuées sont les suivantes :

II.2.1. Delenage

C'est une opération mécanique (déligneuse) ou manuelle qui permet d'enlever la laine sous une faible traction

La laine produite lors de ce processus est récupérée pour être lavée, stockée et mise en vente.

II.2.2. Epilage-Pelanage

Le but de cette opération est d'enlever les poils restantes et de l'épiderme, pour cela la peau es ajustée à un mélange de sulfure de sodium, l'eau et de la chaux hydratée, cette opération doit durée heures.

Afin d'assouplir et de conserver la peau, un mélange de chaux et d'eau est ajoutés.

II.2.3. Pesée des peaux Picklées

Les peaux sont pesées afin de préparer les dosages des produits chimiques à utiliser dans la section de tannage.

II.3. Section tannage

Les opérations qui constituent le tannage sont :

II.3.1. Déchaulage

L'opération a pour but l'élimination des quantités de chaux incorporées mécaniquement, absorbées par capillarité et fixées chimiquement au cours du planage. Cette opération est effectuée à l'aide du mélange de sels, acides et eau.

II.3.2. Confitage

Le but de cette opération est de modifier la constitution chimique de la peau et de l'aérer et augmenter sa souplesse. Pour cela, on ajoute dans le bain des enzymes spécifiques.

II.3.3. Degraissage

Cette opération pour but d'éliminer les matières grasses en ajoutant aux peaux de l'eau à 30% pendant 30 minutes, le processus se termine lorsqu'on obtient de l'eau claire.

II.3.4. L'opération de Picklage

Son but est d'acidifier les peaux en triple jusqu'à un PH déterminé avant le tannage au chrome (afin d'éviter le gonflement). Cette opération s'effectue dans des poudreuses en faisant tourner les peaux aves de l'eau et du sel pendant 10 à 15 minutes.

Un mélange d'acide formique et d'acide sulfurique et ajouté en trois parties, chacune tourne 1h en contrôlant le PH à la fin de chaque partie jusqu'à l'obtention d'un PH = 3. (figure. II.1)



Figure. II.1 : Peau dans la solution de picklage.

II.4. Tannage

Le tannage de la peau a pour principal objectif d'obtenir une stabilisation du collagène par rapport aux phénomènes hydrolytiques de l'eau et ou des enzymes, de plus cela donne à la peau une résistance à la température supérieure à celle de la peau naturelle. Cette opération s'effectue en ajoutant au précédant, les tannins en 2 parties :

- Dans la première partie, on laisse tourner 1h et en ajoutant un anti-ciptiques pour la conservation.
- Dans la deuxième partie, on laisse tourner 3h de temps pour fixer les tannins.

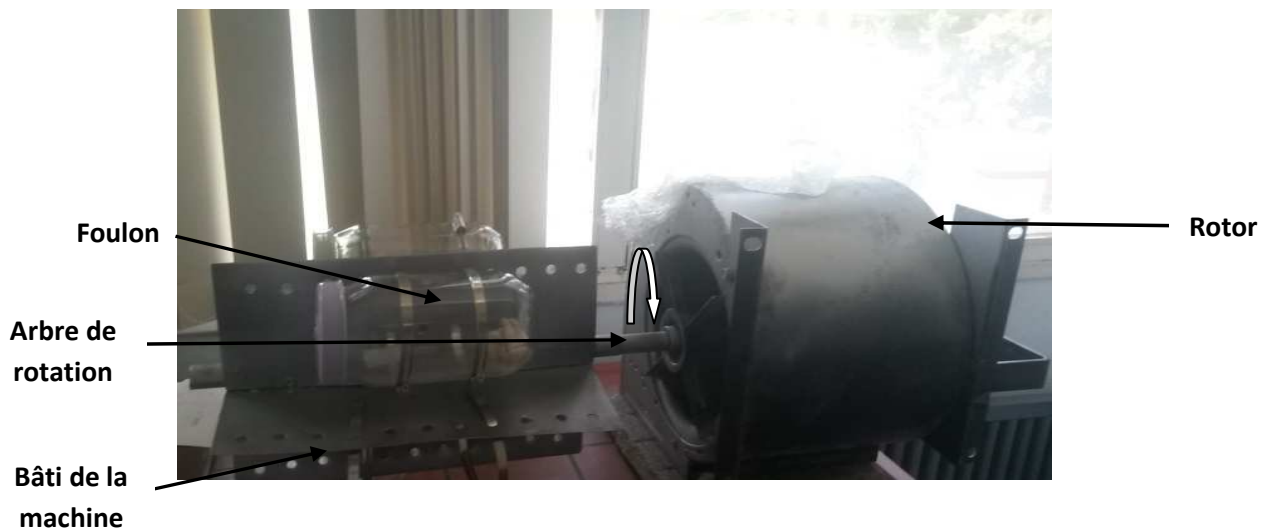


Figure II.2 : le dispositif de tannage.

Dans cette partie, nous avons effectué un tannage de peaux en jouant sur le pourcentage des THPS, du chrome ainsi que le PH du milieu, en fixant tous d'abord les quantités du THPS et puis la quantité du chrome en appliquant une acidification du milieu.

On pèse neuf peaux picklées :

Après le dépôt des peaux dans des foulons respectivement, on ajoute une quantité d'acide sulfurique H_2SO_4 , pour l'acidification à 80 %.

D'après la formule utilisée à l'entreprise TAMEG : par exemple

Les rapports massiques des réactifs mis en jeux sont :

Peau/ bain acide / agent de tannage / bicarbonate de Na/ formiate de Na

100 / 80 / 6 / 1 / 1

L'addition de la solution acide effectuée en trois étapes à l'intervalle de 20min afin d'obtenir un PH de 2-3.

D'après cette formule en appliquant la règle de trois, on a pu trouver ces résultats :

Tableau II.1 : composition du milieu de tannage.

Foulons	M (Peau) (g)	% THPS/ % Chrome	M (THPS) (g)	M (Chrome) (g)	M de P1 (g)
Foulon 1	43,92	6%Cr	/	4,74	/
Foulon 2	56,66	6%THPS	6,12	/	/
Foulon 3	39,42	1%Cr / 5%THPS	0,71	3,54	/
Foulon 4	90,16	2%Cr / 4%THPS	6,49	3,25	/
Foulon 5	82,80	3%Cr / 3%THPS	4,47	4,47	/
Foulon 6	55,85	4%Cr / 2%THPS	2,02	4,02	/
Foulon 7	41,22	5%Cr / 1%THPS	0,74	3,71	/
Foulon 8	89,73	3%THPS / 3%Cr/P1	4,85	4,85	71,78
Foulon 9	43,90	4%THPS/ 2%Cr /P1	1,58	3,16	35,12
Foulon 10	81,75	6%THPS/P1	8,83	/	65,40

En premier lieu, on calcule les quantités de masses de THPS et du chrome, on procède à mettre les peaux et le THPS dans les foulons, et on agite pendant 1h de temps pour avoir une bonne homogénéisation et bonne fixation. En deuxième lieu, on ajoute la quantité du chrome prends-en deux fois pour chaque foulon respectif.

II.5. Basification

Après l'acidification des peaux, on passe à la basification on ajoutant une quantité de 1 de bicarbonates de sodium et 1 de formiates de sodium en deux fois chaque 30 min et on test a chaque fois le PH du milieu jusqu'à l'obtention une valeur comprise de 3 – 4.

L'ajout de petites quantités de bicarbonate de sodium pour une basification afin d'éviter les augmentations rapides ou brusques de PH.

II.6. Indice de rétraction

Lorsque la peau est chauffée (la molécule du collagène) dans l'eau, à une certaine température elle présente la caractéristique de se rétracter phénomène appelé « shrinkage ». L'apport d'énergie est tel que les liaisons hydrogène ne peuvent plus assurer le maintien de la triple hélice provoquant une libération des chaînes qui vont se contracter et adopter une consistance semblable à du caoutchouc. Cependant, grâce à la présence de liaisons covalentes ainsi que de liaisons ioniques la molécule n'est pas solubilisée. Des paramètres tels que le type de tannage, les effets du temps ou encore les phénomènes d'hydrolyse et d'oxydation ont un impact sur la température de rétraction. Pour cette raison la température de rétraction est mesurée pour évaluer l'état de dégradation d'un cuir.

II.6.1. Mode opératoire :

On coupe de chaque peau un morceau, et sur une feuille de papier on le dépose pour prendre l'empreinte avant de le mit dans de l'eau chaude.

Dans un bécher remplis d'eau mis sur une plaque chauffante (figure. II.3), on émerge dedans un thermomètre avec le morceau de peau de chaque foulon, et on vérifiant à l'œil nu la rétraction de la peau et on mentionne la température de rétraction, et on remit le morceau au l'empreinte dessinée avant pour voir la rétraction de la peau comme le schéma l'indique :



Figure II.3 : chauffage de l'échantillon de la peau.

On vérifie la résistance du cuir par l'eau bouillante, on prélève un échantillon de cuir (figure. II.4). L'échantillon est placé dans un bécher avec l'eau et l'on chauffe jusqu'à l'ébullition, dès que l'échantillon se rétracte on retire l'échantillon que l'on replace sur son empreinte. On doit constater la diminution de la surface.

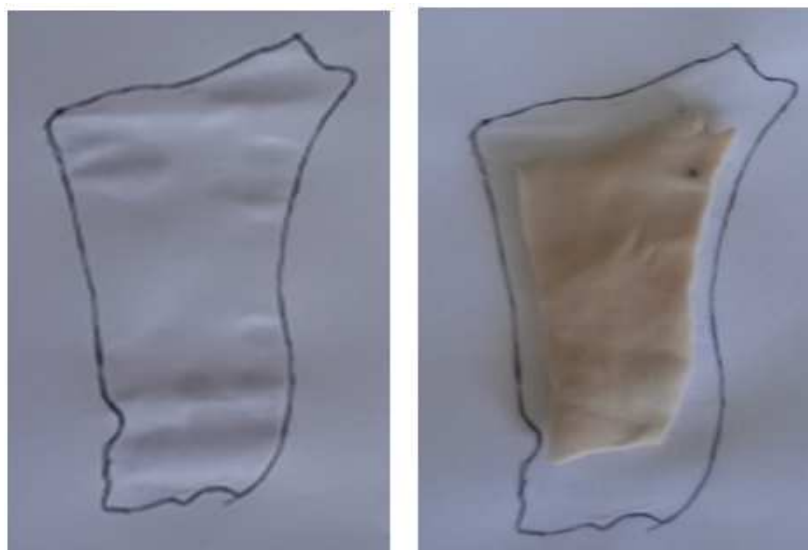


Figure II.4 : l'échantillon de la peau avant et après le chauffage.

II.7. La teinture

Il existe différents types de teinture (acide, basique, métallisée, sulfurée) qui présentent des mécanismes de fixation différents faisant intervenir des liaisons électrostatiques (interactions molécule d'eau- charge et charge- charge interviennent entre les chaînes latérales anioniques et cationiques de la molécule de collagène) ou des liaisons covalentes (des interactions latérales entre deux molécules de collagène adjacentes).

II.7.1. La nourriture

La nourriture du cuir joue un rôle important en permettant d'obtenir un cuir à la fois souple et résistant. Le processus consiste à appliquer sur le cuir une émulsion, de type huile dans eau, composée d'un solvant (eau), d'un agent émulsifiant telle que l'huile de pied de bœuf et d'une huile d'origine animale.

La transformation de la peau en cuir est également corrélée avec l'apparition de nouvelles propriétés, notamment de résistance mécaniques.

II.7.2. La finition

L'opération de finissage suit celle du re-tannage, C'est l'opération qui consiste à recouvrir d'une couche mince de matière adhérente la surface de cuir, qui le protège des agents extérieurs et améliore son aspect. Il déterminera en partie l'aspect final ainsi que les caractéristiques du cuir.

Au niveau de l'usine de tannage de cuir, on a réalisé cette dernière étape pour obtenir un cuir fini, nos échantillons qui sont un peu humides ont été placés sur l'appareille à pression, afin de les pulvériser à l'aide d'un pistolet remplie d'une teinture déjà préparée au niveau de l'usine, puis séchés à l'air libre (figure II.5 et II.6).



Figure. II.5 : l'échantillon lors sa finition.



Figure. II.6 : les échantillons finis.

II.8. Essai de traction directe

Pour déterminer les caractéristiques mécaniques de résistance de nos éprouvettes, des essais de traction directe ont été réalisés sur des éprouvettes en utilisant une machine de marque IBERTEST (figure II.7). La machine est équipée d'une cellule de force maximale de 100 KN. Elle est pilotée par microordinateur muni d'un logiciel de commande et de traitement des résultats (wintest), ce qui permet une bonne acquisition de données c'est-à-dire une représentation des diagrammes (force /déplacement et force/temps) avec une bonne précision. Les essais sont réalisés à température ambiante. La machine est pilotée à vitesse de traverse constante fixée à 07 mm/min. Pour assurer une bonne reproductibilité des résultats, six éprouvettes au moins sont testées pour chaque série d'essai.



Figure II.7 : Bâti pour essai de traction uni axiale.

Résultats et discussion

Le tannage est une étape clé qui permet d'obtenir un cuir, c'est-à-dire de rendre les peaux imputrescibles, ce procédé de transformation permet l'acquisition de nouvelles propriétés telles que la résistance à l'eau, à la chaleur et des propriétés mécaniques, les différents résultats sont rassemblés dans le tableau III.1 suivant :

La masse de peau (g)	Les pourcentages (%)	Les masses de Cr / THPS (g)	PH avant	PH après	L'indice de rétraction
39,06	6% Cr	4,22	3	5	100 °C
43.92	6% Cr	4,47	2	5	76°C
41.22	5% Cr / 1%THPS	3,73 / 0,74	3	6	96°C
55.85	4%Cr / 2%THPS	4,02 / 2,2	3	5	89°C
85.40	3%Cr / 3%THPS	4,61/4.61	3	6	100°C
90.99	2%Cr / 4%THPS	3,27 / 6,57	3	6	80°C
39.42	1%Cr / 5%THPS	0,71 / 3,54	3	6	72°C
56.66	6%THPS	6,12	2	4	81°C
45.89	6%THPS	4,96	3	6	59°C
90.16	4%THPS / 2%Cr	3,25 / 6,49	3	4	94°C
81.75	6%THPS / P1	8,83	3	6	83°C
89.79	3%THPS /3%Cr / P1	4,85 / 4,85	3	6	82°C
57.52	4%THPS / P1	4,14	3	6	74°C
43.90	4%THPS /2%Cr / P1	1,58 / 3,16	3	6	89°C

Tableau III.1: résultats de tannage avec le chrome, THPS et P1.

Le PH usuel du tannage et de l'ordre 3,8 à 6 pour toutes les expériences.

III.1. La résistance à la chaleur

III.1.1. Indice de rétraction (IR) des différents % de THPS et Cr (PH=3)

Le tableau III.2 montre les indices de rétraction de matériau cuir tanné à PH=3.

Cr (%)		1	2	3	4	5	6
THPS (%)	6	5	4	3	2	1	
IR (°C)	59	72	80	100	94	96	100

Tableau III.2 : les indices de rétraction avec les différents pourcentages de chrome / THPS.

La figure III.1 montre la courbe des indices de rétraction en fonction de différents pourcentages Cr/THPS. Le processus de tannage a une action stabilisante sur les molécules de collagène par l'ajout de nombreuses interactions qui rendent la molécule de collagène plus résistante à la chaleur.

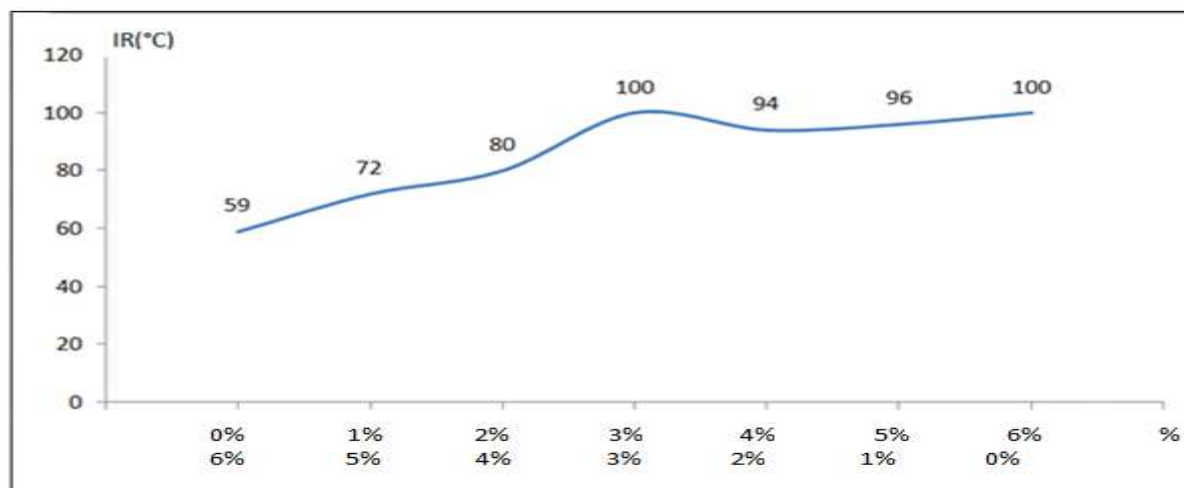


Figure III.1 : indice de rétraction en fonction du % au chrome/THPS (PH=3).

La température de rétraction défère par rapport au pourcentage des produit %Cr on remarque qu'à faible pourcentage de chrome, la température de rétraction ne %THPS pas 80°C. L'augmentation du pourcentage conduit à une meilleure température de rétraction atteint les 100°C, notamment avec les 6% de chrome. En revanche l'échantillon à 3% Cr / 3% THPS l'indice de rétraction atteint son maximum suite à des liaisons hydrogène et covalentes à forte énergie.

Lorsque on chauffe l'échantillon à 6% THPS (des liaisons hydrogène seule) à une certaine température ces liaisons ne peuvent pas assurer le maintien de la triple hélice se qui provoque une libération des chaines, contrairement au Cr seul (100°C).

D'après les résultats obtenus, on peut affirmer en ce qui concerne la température de rétraction que le tannage avec THPS seul où avec des petits pourcentages n'apporte pas une amélioration par rapport au tannage avec le Cr seul.

On a subi nos échantillons à une attraction manuelle (entre nos mains) qui consiste à les étirer pour avoir leur rigidité ainsi leur souplesse, on a remarqué que les échantillons tannés avec les plus grands pourcentages de chrome (6%, 5%, 4%, 3%), sont les échantillons les plus rigides et les plus souples, par contre ceux tannés avec des pourcentages élevés de THPS sont un peu dures et résistent peu à l'étirement par mains.

Il doit être souligné que l'échantillon tanné avec (3%Cr/3%THPS) présente encore une excellente température de rétraction de 100°C et souplesse. Ce implique la minimisation du chrome dans le tannage du cuir.

III.1.2. Indice de rétraction (IR) / et PH du milieu de 6%Cr et 6% THPS

Le tableau III.3 suivant donne le PH de la solution du tannage pour deux échantillons (6% Cr) et (6%THPS), PH(2) et PH(3), et leurs indices de rétraction.

PH de bain de tannage	2	3
Indice de rétraction (°C) pour ech de 6%Cr	76	100
Indice de rétraction (°C) pour ech de 6%THPS	81	59

Tableau III.3: les indices de rétractions de tannage à PH différents.

L'histogramme suivant montre l'indice de rétraction en fonction de PH du milieu

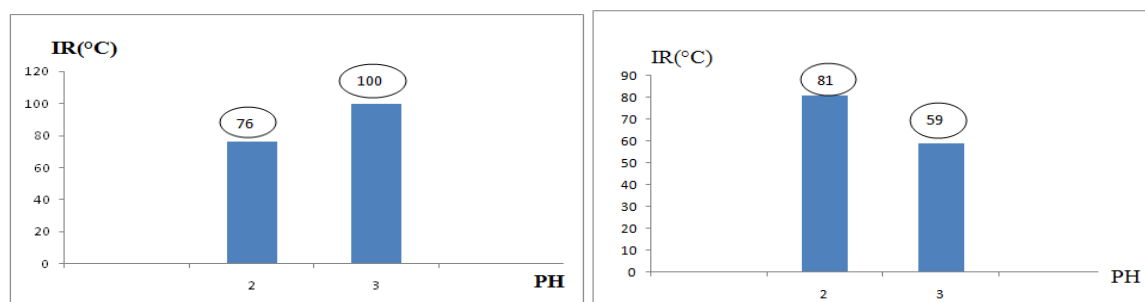


Figure III.2: indices de rétraction en fonction de PH pour 6% Cr.

Figure III.3: indices de rétraction en fonction de PH pour 6% THPS

Cette figure III.2 montre qu'à PH (3), l'indice de rétraction est de 100°C ainsi que la souplesse contrairement à PH (2). Ce explique que même le PH du milieu joue un rôle important sur les propriétés du cuir.

La figure III.3 représente l'histogramme des indices de rétraction pour le tannage avec 6% de THPS, où les PH des bains est de 2 et 3, on remarque la meilleure température de rétraction à pour le tannage à PH égal à 2, avec une rétraction à 81°C avec une souplesse remarquable. On constatant que le PH du milieu joue le rôle important sur la résistance à la chaleur dans le processus de tannage du cuir.

III.2. Tannage du cuir dans la solution P1

III.2.1. Indice de rétraction de 3%Cr/3%THPS et 2%Cr/4%THPS (PH=3)

Tableau III.4 montre les résultats des indices de rétraction concernant le tannage du cuir avec P1.

% Cr / % THPS	3%Cr / 3%THPS	2%Cr / 4%THPS
Masse de P1(g)	71,78	35,12
Indice de rétraction (°C)	74	89

Tableau III.4 : les indices de rétraction pour les différents pourcentages (Cr / THPS) dans solution P1.

Le même procédé de tannage est appliqué en remplaçant la solution du tannage par une solution P1. Le résultat obtenu est satisfaisant pour le mélange 4% THPS/2%Cr avec une température de rétraction de 89°C, par contre pour le tannage avec 3%Cr/3%THPS, l'indice de rétraction égal 74°C (figure III.4). Ainsi que la souplesse, la brillance et la résistance à l'étirement aux mains pour les deux échantillons

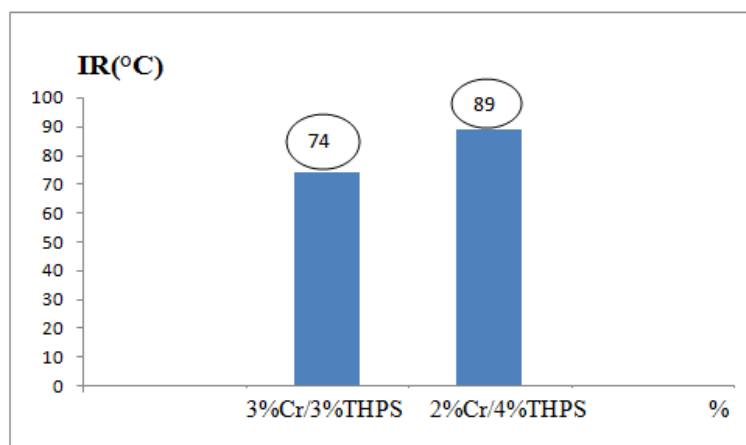


Figure III.4 : les indices de rétractions de différents pourcentages (Cr/ THPS) dans la solution P1.

III.2.2. Indice de rétraction des échantillons de THPS / P1 (PH=3)

Le tableau III.5 représente des indices de rétraction pour le tannage avec THPS seul dans la solution P1

Pourcentage de THPS(%)	4	6
Masse de P1(g)	46,02	65,40
indice de rétraction (°C)	74	83

Tableau III.5: les indices de rétractions avec des pourcentages différents de THPS dans la solution P1.

L'histogramme suivant montre l'indice de rétraction en fonction du pourcentage de THPS / P1

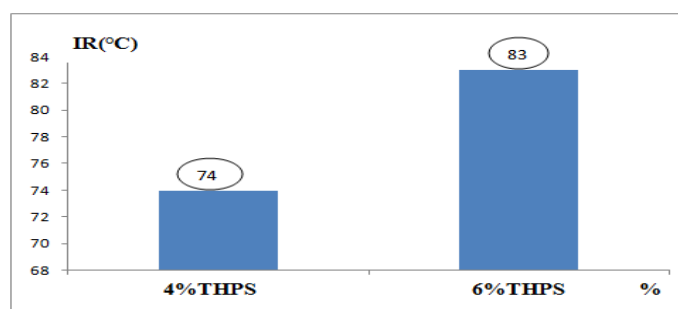


Figure III.5 : indices de rétraction avec des pourcentages différents de THPS avec la solution de P1.

On a effectué deux échantillons à différents pourcentages de THPS dans la solution de P1. L'indice de rétraction pour l'échantillon de 6% THPS est de 83°C avec une bonne souplesse et brillance. En revanche l'échantillon de 4% THPS est moins résistant à la chaleur mais avec une bonne souplesse et brillance.

En conclusion, le tannage sans chrome dans la solution P1 favorise une bonne souplesse et brillance pour le cuir ainsi que la diminution de la toxicité de l'environnement.

III.3. Le retannage des peaux

Le retannage (finition) du cuir joue un rôle important en permettant d'obtenir un cuir à la fois souple et résistant. Le processus consiste à appliquer sur le cuir une émulsion, de type huile dans eau, composée d'un solvant (eau) et d'une huile d'origine animale synthétique.

A la fin de l'étape de tannage le cuir est gorgé d'eau. Le premier objectif de retannage est d'éviter les phénomènes d'encollement des fibres lors du séchage du cuir au cours duquel l'eau inter- fibrillaire est évaporée de la structure, provoquant un rapprochement des éléments du cuir.

L'efficacité de cette étape dépend du PH du cuir (l'émulsion est souvent anionique telle que l'huile de pied de bœuf) et de la viscosité des huiles.

Enfin, l'application de retannage tel que la graisse permet d'augmenter la résistance du cuir à l'eau et ces réactions étant à l'origine des propriétés mécaniques du cuir.

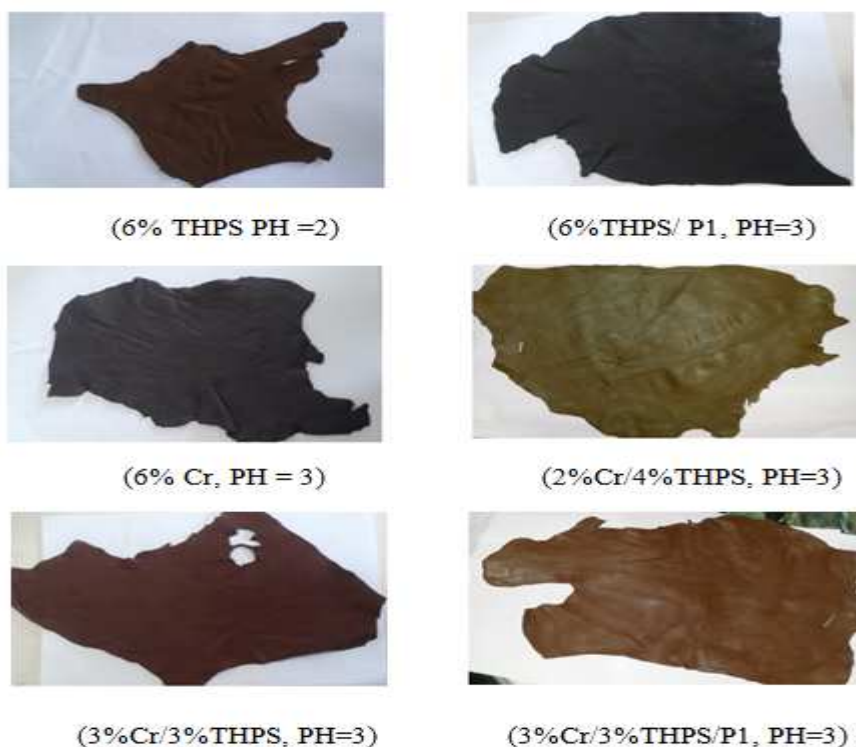


Figure III.6: les échantillons après la finition.

L'observation visuelle des échantillons tannés dans la solution de la substance organique P1 confirme la brillance et la souplesse du cuir contrairement aux échantillons tannés dans la solution de tannage acide. Ce phénomène est expliqué par le pouvoir ioniser des groupements fonctionnels du collagène, plus le PH du milieu augmente plus l'ionisation des groupements jusqu'au point isoélectrique (PI neutre) ou le nombre de charges positives sera égale au nombre de charges négatives, ce qui favorise la fixation des agents tanins de la finition.

A la suite de l'étude, les pourcentages de perte ou de gain sur la résistance à la traction, l'allongement à la rupture et la résistance à la déchirure ont été étudiés. Les résultats obtenus sont présentés dans les figures suivantes.

III.4. La résistance à la traction

Cet essai permet d'étudier l'allongement des éprouvettes du cuir.

Les résultats obtenus en termes de force et course, en fonction du pourcentage d'agent de tannage employé sont présentés dans le tableau suivant.

Pourcentage d'agent de tannage (%)	Force maximale (KN)	Course à la force maximale (mm)
6%Cr	0,55	48,19
6%THPS	0,35	47,39
3%THPS/3%Cr	0,37	48,86
2%Cr/4%THPS	0,37	49,06
3%Cr/3%THPS /P1	0,37	71,81
6%THPS/P1	0,23	92,98

Tableau III.6 : les forces maximales et les courses à la force maximale en fonction du pourcentage d'agents de tannage.

Les essais de traction des échantillons tannés sont illustrés dans les courbes suivantes :

III.4.1. L'échantillon tanné avec 6%Cr

La courbe de traction de l'échantillon tanné avec 6%Cr, on constate des résultats qui se résume en un comportement quasi-linéaire, la force augmente respectivement avec la course jusqu'à atteindre les valeurs de force (0,55 Kn) pour une course de (48,10 mm) suivie d'une chute brutale jusqu'aux valeurs (0,004 Kn et 58,12mm). Cet allongement est dû aux liaisons fortes entre les groupements hydroxyles de chrome et les groupements carboxyliques du collagène.

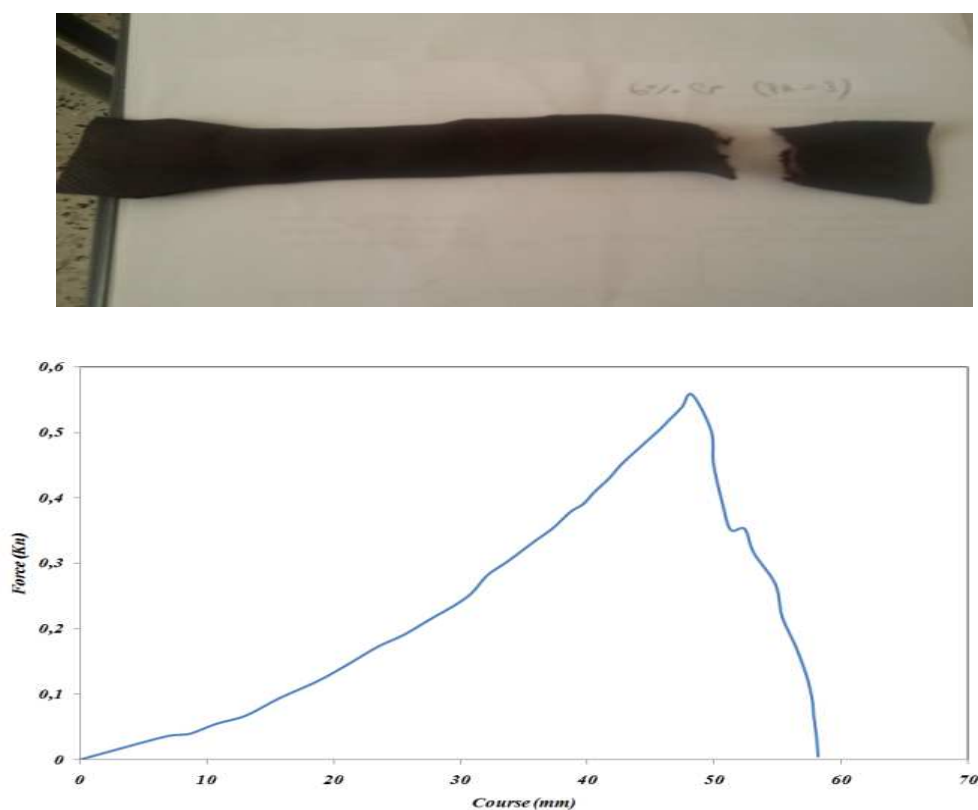
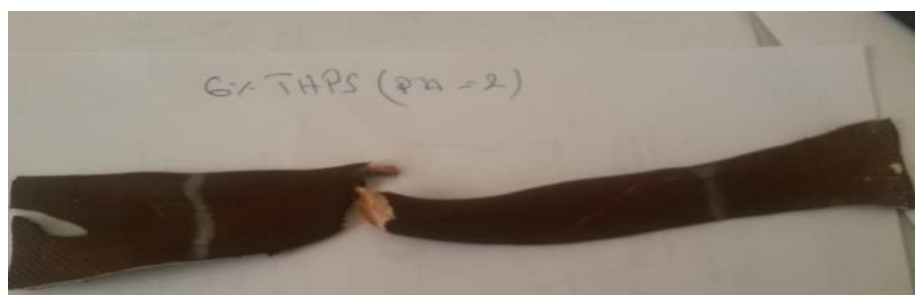


Figure III.7 : Courbe de traction pour l'échantillon (6%Cr).

III.4.2. L'échantillon tanné avec 6% THPS

La figure III.8 présente un aspect quasi-linéaire de (0 Kn, 0mm) à (0.35Kn, 47,39 mm) suivit d'une chute brusque jusqu'à la valeur de (0,008Kn et 56,78mm).

Ce qui montre la fragilité de l'éprouvette due à des interactions de faible énergie entre le tannin et la molécule de collagène. Ce type d'interaction s'effectue au niveau des régions moins hydrophiles de la molécule de collagène, ce qui provoque une expulsion de la molécule d'eau qui forme un ponts lier les protéines entre elles.



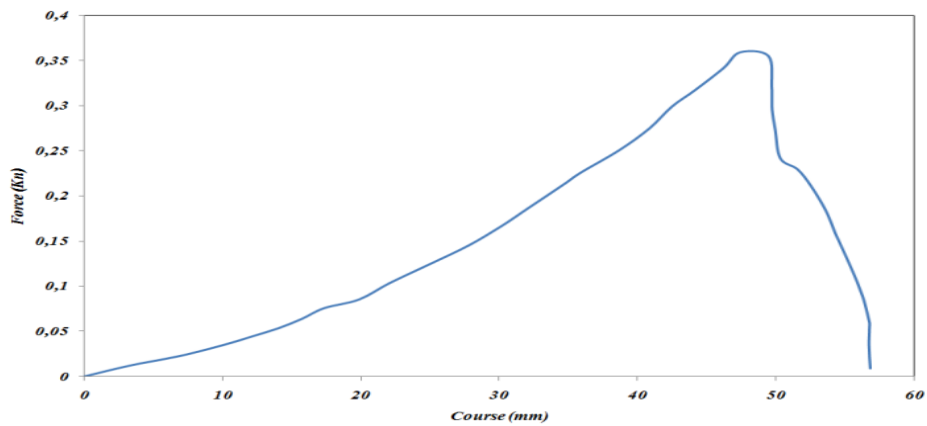


Figure III.8 : Courbe de traction pour l'échantillon (6% THPS).

III.4.3. L'échantillon tanné avec 3%Cr, 3% THPS

L'échantillon à 3% Cr/3% THPS présente toujours un aspect quasi-linéaire de (0 Kn, 0mm) à (0.37Kn, 48,86 mm) suivit d'une chute brusque jusqu'à la valeur de (0,003Kn et 55,78mm). Ce qui explique des liaisons covalentes fortes entre le chrome et le groupement aminé de la fibre du collagène suite à des liaisons hydrogène. Les protéines et les tannins sont donc très fortement liés au sein des complexes.

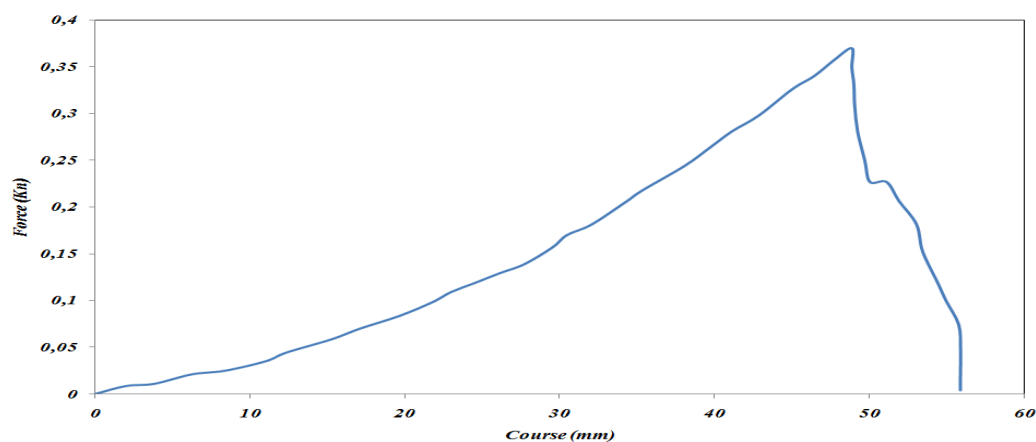


Figure III.9 : Echantillon 3%Cr / 3% THPS.

III.4.4. L'échantillon tanné avec 2%Cr, 4% THPS

La figure III.10 présente une allure quasi-linéaire de (0 Kn, 0mm) à (0,37Kn, 49,06 mm) suivit d'une chute brusque jusqu'à la valeur de (0,001Kn et 56,02mm). Compte tenu du très grand nombre de liaisons hydrogène, leur contribution à la formation de complexes protéines – tannins est globalement forte. Par ailleurs les tannins en interagissant avec plusieurs molécules de collagène créent des ponts permettant de lier les protéines entre elles.

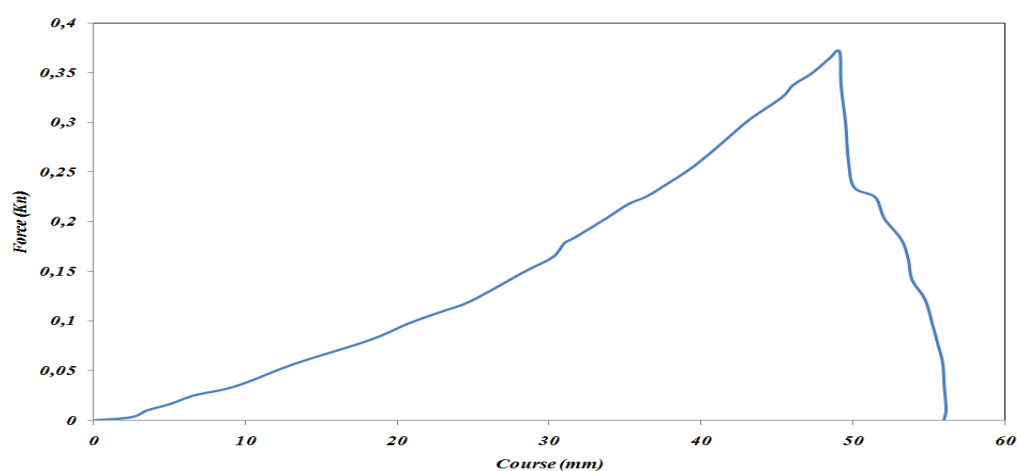
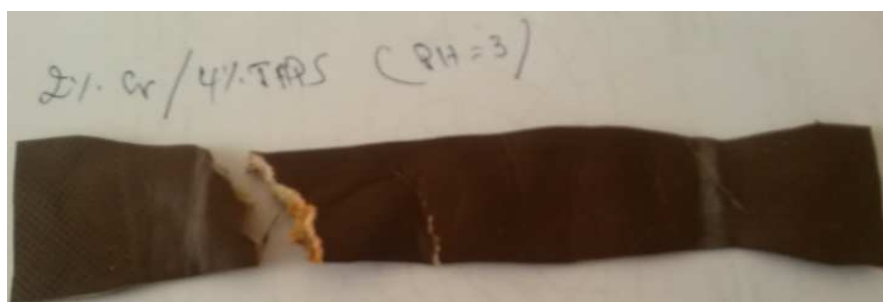


Figure III.10 : Echantillon (2%Cr / 4% THPS).

III.4.5. Comparaison des essais de traction

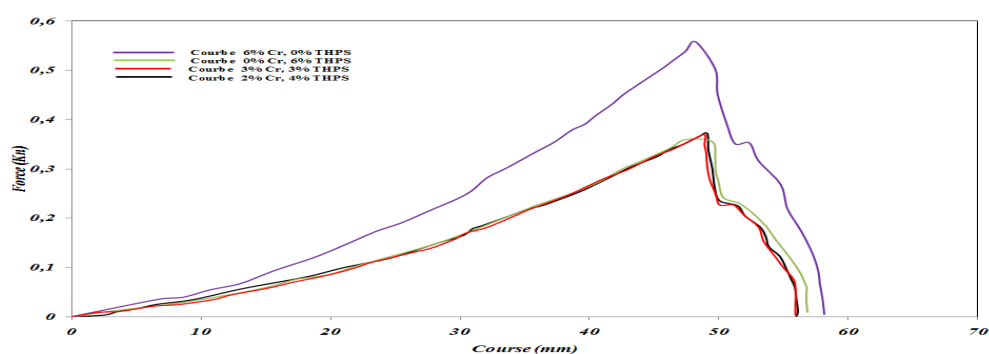


Figure III.11 : Allure des différentes éprouvettes

Comme discuté précédemment, les tannins interagissent avec les molécules de collagène et renforcent ce réseau par l'ajout de nombreuses interactions ayant pour conséquence d'augmenter la rigidité de la matrice et réduire la mobilité des molécules.

III.5. La résistance mécanique des échantillons tannés dans la solution de P1

III.5.1. L'échantillon tanné avec 3% Cr / 3% THPS / P1

L'allure quasi-linéaire de cette échantillon est de (0 Kn, 0mm) à (0.37Kn, 71,81mm) suivit d'une chute brusque jusqu'à la valeur de (0,124Kn et 72,05mm).

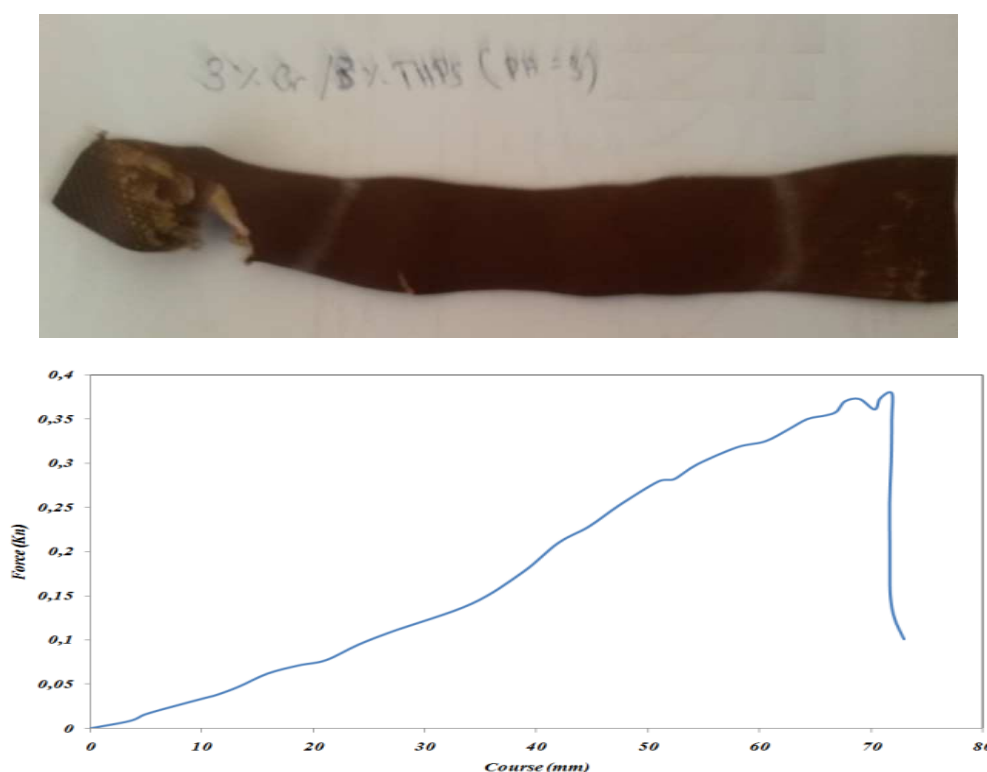


Figure III.12 : Echantillon 3% Cr / 3% THPS/P1.

Les substances P1, constituants principaux des tannins, sont issues de plantes. Ils sont utilisés afin de stabiliser les molécules de collagène de la peau. La capacité de ces substances à interférer avec les protéines dépend directement de leurs concentrations. Le pouvoir astringent est conféré aux tannins par leur caractère acide.

D'autre part, ces substances ou bien ces tannins possèdent une structure chimique caractérisée par la présence de groupements hydroxylés. Ces groupements sont capables d'interagir grâce à des liaisons hydrogène avec les molécules de collagène.

III.5.2. L'échantillon tanné avec 6% THPS / P1

Grace à de très nombre de liaisons hydrogène, l'allure quasi-linéaire de cette échantillon est de (0 Kn, 0mm) à (0.23Kn, 92,98mm) suivit d'une chute brusque jusqu'à la valeur de (0,069Kn et 94,11mm).

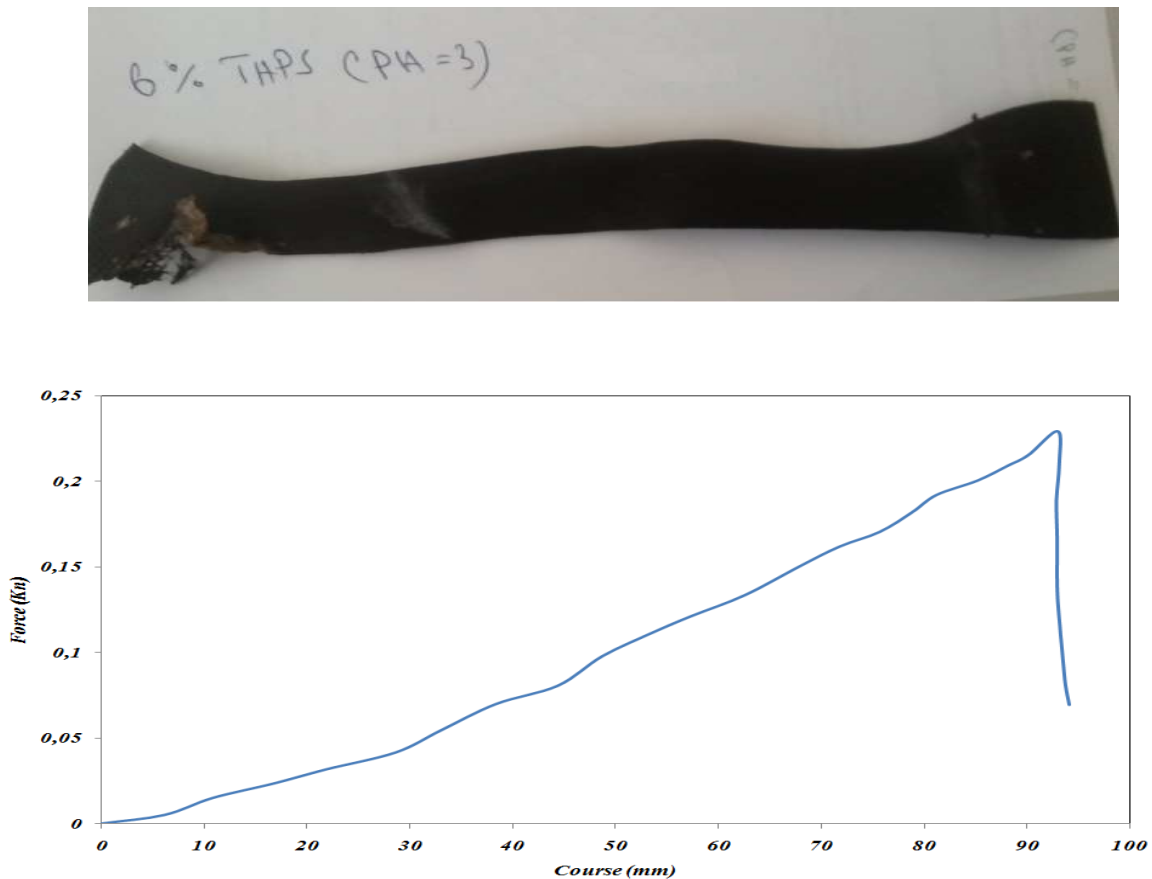


Figure III.13 : Echantillon 6% THPS / P1.

La formation de ces liaisons hydrogène se ferait préférentiellement au niveau des résidus prolines et au niveau terminal des triples hélices ainsi que des liaisons covalentes de types N-C entre le groupement aminé et le groupement carboxylique de l'acide aminé, ce qui confirme la rigidité de cuir.

III.5.3. Comparaison des essais de traction

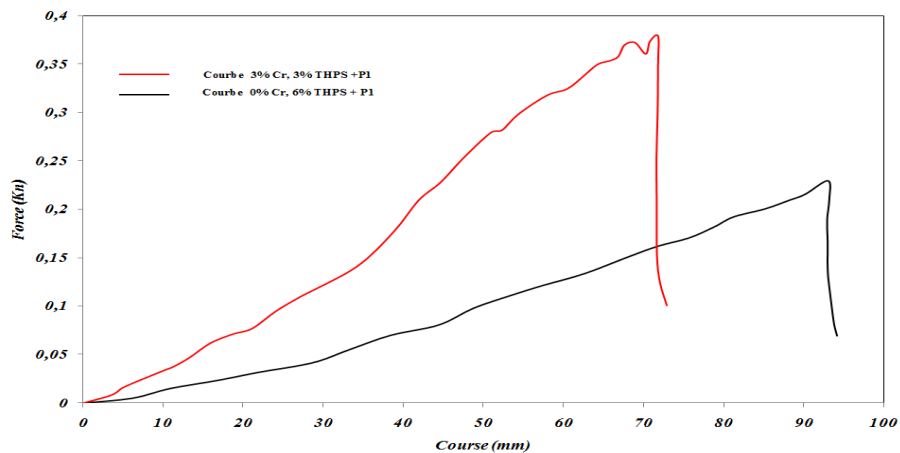


Figure III.14 : Allure de deux échantillons.

L'étape de transformation de la peau en cuir entraîne de nombreuses modifications au niveau des molécules de collagène.

Par ailleurs les substances P1 en formant une gaine et permettant la formation de nombreuses liaisons hydrogène participent également au maintien de la triple hélice. Une fois stabilisées par ces liaisons, les triples hélices se regroupent pour sont pontées entre elles avec des liaisons covalentes.

Conclusion générale

Conclusion générale

Le derme de la peau présente une structure physique et une composition chimique très complexes. La diversité de ces constituants chimiques et leurs propriétés font d'elle, une substance très réactive et sensible à l'influence des multiples agents physiques et chimiques.

Dans l'industrie des cuirs et peaux, le tannage sert à incorporer un agent tannant à base du chrome dans le collagène du derme de la peau. C'est donc un traitement au cours duquel, des phénomènes chimiques propres à la chimie des complexes de transition se produisent et qui a comme finalité, la fixation du chrome métallique sur la protéine du collagène, pour la transformer en un matériau imputrescible et peu sensible à la température.

L'obtention d'un matériau plus résistant à la température, traduit l'action protectrice et non dénaturante du chrome sur la structure native du collagène.

Pour mener à bien notre travail, qui consiste à l'élimination du métal chrome de la fibre du collagène, nous avons effectués des ajouts en pourcentages respectifs du chrome. Pour cela nous avons jugé utile d'entreprendre une étude générale sur la caractérisation thermique et mécanique du cuir.

Les tannins interagissent avec les molécules de collagène renforcent le réseau par de nombreuses interactions, ayant pour conséquence d'augmenter la rigidité de la matrice et réduire la mobilité de molécule collagène.

La nourriture du cuir n'est pas systématique. Elle est réalisée dans le but de redonner aux cuirs leurs propriétés caractéristiques : toucher agréable, souplesse, bonne résistance mécanique.

Lorsque la molécule de collagène est chauffée dans de l'eau, à une certaine température elle présente la caractéristique de se rétracter phénomène appelé « shrinkage » en anglais. L'apport d'énergie est tel que les liaisons hydrogène ne peuvent plus assurer le maintien de la triple hélice provoquant une libération des chaînes qui vont se contracter et adopter une consistance semblable à du caoutchouc cas de l'échantillon de 6% de THPS. Cependant, grâce à la présence de liaisons covalentes ainsi que de liaisons hydrogène la molécule n'est pas solubilisée. Ce résultat est confirmé par l'échantillon de 6% de chrome.

Dans le cas d'une peau non tannée, la température à laquelle se produit ce phénomène appelé température de dénaturation (T_d) est de l'ordre de 65°C.

Les échantillons tannés avec une solution P1 présentent une bonne résistance à la chaleur, une meilleure souplesse et une brillance remarquable pour tous les échantillons.

Le processus de tannage stabilise la structure de la peau par ajout de nombreuses interactions, le cuir devient alors plus résistant à la chaleur et sa température de dénaturation est augmentée. Le test de stabilité hydrothermique peut être utilisé comme un indicateur de qualité du cuir.

Afin de mesurer les propriétés mécaniques, des tests de résistance à la traction et d'allongement à la rupture ou bien la course à la rupture ont été réalisés selon la norme.

L'échantillon de 6% de THPS montre une certaine fragilité due à des interactions de faible énergie entre le tannin et la molécule de collagène.

L'échantillon 6% THPS / P1 présente une course de 92,98 mm ce qui confirme une grande rigidité de cuir.

Références bibliographiques

- [1]: Frédéric Gobeaux. Phases denses de collagène de type I: Transition isotrope / cholestérique, fibrillogenèse et minéralisation.2007.
- [2] : Silver.F.H, Seerha.P, Freeman.J.W, Devores.D, 2002, Viscoelastic properties of young and old human dermis evidence that elastic energy storage occurs in the flexible regions of collagen and elastin, Journal of applied Polymers science, Vol.86, pp.1978-1985.
- [3] : Harlan, J.W. et Fearheller, S.H. : Chemistry of the crosslinking of collagen during tanning. Protein crosslinking : biochemical and molecular aspects, (M. Friedman ed.) Advances in experimental medicine and biology, Vol 86A, p 425-440, 1977.
- [4] : Éric Degache et Anne-Laure Hans, l'actualité chimique - janvier 2006 - n° 293.
- [5]: Kierszenbaum, A. L. 2006. Histologie et biologie cellulaire: Une introduction à l'anatomie pathologique. De Boeck Supérieur.
- [6]: Frédéric Gobeaux. Phase denses de collagène de type I : Hase denses de collagène type I : Transition isotrope /cholestérique, fibrillogenèse et minéralisation.2007.
- [7]: Caroline SIMON.2002. Copolymères à base de tannins et déchets lignocellulosiques avec des matériaux synthétiques en substitution des sels de chrome pour applications en flexibilité.57.
- [8] : D'après l'ouvrage Le cuir dans tous ses états. CTC (2011).
- [9] : Silver, F.H., Siperko, L.M. & Sheehra, G.P. (2003), Mechanobiology of force transduction in dermal tissue, Skin Research and Technology 9(1), 3-23.
- [10] : Bravmen, I.M. & fonferko, E. (1992), studies in cutaneous aging : I. The elastic fiber network., Journal of Investigative Dermatology 78(5).
- [11] : Feryel DRIDI. Synthèse et caractérisation des dérivés quinoniques. Application du tannage et test biologiques.2015.
- [12] : Bosch, T. et al.: Optimisation of a retanning mixture for ovine full chrome leather. 1. Soc. Leather Technol. Chem., 83, 248-251, 1999.
- [13] : Aurelien Rey. Mise au point de méthodes pour l'analyse de substances critiques issues des rejets industriels et de la fabrication des produits de la filière cuir. Autre. Université Claude Bernard - Lyon I, 2012. Français.
- [14] : Santiago, C.M. Jr. et al. : Chromium from leather tanning effluent. The Philippine Journal of Science, Vol. 122, No 1, 41-60, 1993.
- [15] : Caroline SIMON. Copolymères à base de tannins et déchets lignocellulosiques avec des matériaux synthétiques en substitution des sels de chrome pour applications en flexibilité. Thèse doctorat université HENRI POINCARÉ, NANCY 1.2002.
- [16] : Eléonore IZQUIERDO.2015. Caractérisation des effets de la chaleur sur des cuirs de tannage végétal et développement d'une stratégie de restauration par voie enzymatique. p 29.ch1.
- [17] : Covington, A. D. et Covington, T. 2009. Tanning Chemistry: The Science of Leather. Edition Royal Society of Chemistry.
- [18] : Laure saldinari, lucien dutel, chritian perre.1992. Tanneries Roux, tanneries du PU Y, tanneries dannonay. Rapport scientifique.336.

- [19] : Chahine, C. 2013. Cuir et parchemin ou la métamorphose de la peau. Edition CNRS.
- [20] : Agache.P, 2000, Physiologie de la peau et exploration fonctionnelles cutanées, Collection explorations fonctionnelles humaines, ISBN 2 7430 0360 X, 706 pages.
- [21] : Annexe A : article sur l'analyse des chloroalcanes dans les cuirs. A. Rey, N. Blanc, J.C. Cannot, A. Berthod, JALCA, vol. 106, 2011.
- [22] : Rahman, M.A. ET Mostaque Ahmed, M.: Studies on the effect of retannage on the properties of chrome tanned leather. Bangladesh J. Sei. Ind. Res. XXVIII, No 4 , 8-16, 1993.
- [23] : Éric Degache et Anne-Laure Hans, l'actualité chimique - janvier 2006 - n° 293.
- [24] : J.F Chiffolleau Le chrome en milieu marin IFREMER N°8, France 1994.
- [25] : Jullien I, Gavend G. Le cuir origine et fabrication. Centre Technique du cuir, Lyon, 1980.
- [26] : D. Benedetto Dossier SAM. Les métaux lourds. Axe : Génie des procédés. Centre SPIN. Ecole des mines de Saint- Etienne, CANADA, 1997.
- [27] : Gouvernement du Canada. Loi canadienne sur la protection de l'environnement. Liste des substances. D'intérêt prioritaire. Rapport d'évaluation : Le chrome et ses composés. Ed. Beauregard. Canada. 1994.
- [28] : Atkins P, Jonen L.
- [29] : Heslop R.B, Robinsow P.L. Chimie inorganique. 3^{ème} édition, Flammarion Médecine Science, Paris, 1973.
- [30] : Ringbom A. Réactions de formation des complexes in : les complexes en chimie analytique. DUNOD, Paris, 1967.
- [31] : Jolivet J.B. De la solution à l'oxyde. Inter Editions, Paris, 1994.
- [32] : C. Reineking, I. Hill, M. Bartle, M. Walker ,S. Ma, Clariant UK "Organic Tanning based on masked THPS", Free Newsletter Latest leather international news and technology, 2001.
- [33] : S. Schroeder, M. Walker, Clariant UK "Organic Tanning with THPS: New Mineral Free. Tannage", Clariant INC. 2

Résumé :

La transformation chimique des peaux en cuirs, connue sous le nom de tannage au chrome, utilise le chrome comme substance de base, ce qui fait d'elle une activité industrielle à caractère polluant.

La tannerie-mégisserie algérienne qui traite des peaux de différentes provenances, rejette des quantités importantes de déchets solides au chrome (wet blue).

Compte tenu du caractère non biodégradable de ce type de déchet et dans le but d'apporter des solutions adéquates et écologiques pour leur traitement, nous avons mené à travers le présent travail. Une étude sur la minimisation du chrome toxique ou on n'utilisant d'autres agents chimiques.

L'influence de différents paramètres tels que la concentration des agents chimiques utilisés, le pH du milieu de traitement et la température, ont été également mise en exergue.

Les résultats de l'expérimentation tels que la résistance à la chaleur et la résistance mécanique sont très satisfaisants. Le taux de minimisation atteint est de l'ordre de 80%.

Ce procédé chimique de traitement, peut remplacer celui par incinération qui peut être polluant pour l'environnement.

Mots clés: Tannerie ; tannage au chrome ; THPS ; Wet blue.

Abstract:

The chemical transformation of hides into leather, known as chromium tanning, uses chromium as a base substance, which makes it an industrial activity of a polluting nature.

The Algerian tannery-trellis that deals with skins of different provenances, rejects large quantities of solid waste with chromium (wet blue).

Given the non-biodegradable nature of this type of waste and in order to provide adequate and ecological solutions for their treatment, we have conducted through this work. A study on the minimization of toxic chromium or other chemical agents.

The influence of different parameters such as the concentration of the chemical agents used, the pH of the treatment medium and the temperature were also highlighted.

The results of the experiment, such as heat resistance and mechanical strength, are very satisfactory. The minimization rate reached is around 80%.

This chemical process of treatment can replace that by incineration which can be polluting for the environment.

Key words: Tannery; chrome tanning; THPS; Wet blue.