

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA DE BOUMERDES

FACULTE DES SCIENCES DE L'INGENIEUR



Mémoire de Master

En vue de l'obtention du diplôme de Master en :

Filière : Génie des Procédés

Option : Génie des Procédés organiques et macromoléculaires

Thème :

Réduction de la quantité du chrome dans le processus de Tannage.

Réalisé par :

M^{lle} : NZONBO Dionísia Rodrigues

Soutenu publiquement le : 4 / 6 / 2017

Devant le jury composé de :

P ^r : HACHEMI. M	Professeur	UMBB	Président
M ^{me} : OUSLIMANI. N	MCA	UMBB	Examinatrice
M ^r : AKSAS. Hamouche	MCA	UMBB	Promoteur
M ^{me} : LEKKAM Abida	I.I.E	TAMEG	co-promotrice

BOUMERDES

2016 / 2017

ملخص :

نظرا لعدم الامتثال للقانون وتلوث العديد من المواقع بالكروم. وجب تخفيض م تركيز الكروم (VI) وتحويله الى الكروم (III) مما يؤدي الى خفض وتقليل انتقال خطورة الكروم ، وبالتالي تقلل من التأثيراته السامة المحتملة على البيئة ، من أجل حمايتها و حماية الإنسان يتوجب علينا ايجاد حلول للقضاء و الحد من المواد الملوثة الناتجة عن صناعة الدباغة مثل تواجد خطورة الكروم في فضلات المصنع (الدباغة).

الهدف من هذا العمل هو تكييف منطقة قابلة للتطبيق على نطاق صناعي لتخفيض من خطورة الكروم وإعادة استخدام النفايات والسوائل بعد الدباغة. قد اثبتت التجارب والاختبارات الفيزيوميكانيكية التي اجريت على جلود الاغنام وهذا بتأكيد من الدباغين .

كلمات البحث: الدباغة، خطورة الكروم، حمام الدباغة، الغنم، جلدة مخلفة.

Résumé :

Suite au non respect de la loi en vigueur, un grand nombre de sites sont pollués par le chrome. La réduction du chrome(VI) au chrome(III) permet de limiter sa mobilité et sa toxicité et ainsi réduire les impacts écotoxiques potentiels.

Dans le but de protéger l'environnement et l'homme lui-même, nous devons trouver des solutions pour l'élimination ou réduction des substances polluantes dans l'industrie de tannerie, telles que le chrome présent dans le bain rejeté.

L'objectif de ce travail est d'adapter dans le domaine applicable à l'échelle industrielle, la réduction de la concentration du chrome, ainsi que la réutilisation de bain usé après tannage. Des tests physicomécaniques portés sur des essais formels sur le nappa vêtement/ovin à l'état initial de peau picklée, ont été vérifiés et des résultats proposés donnés pour les tanneurs.

Mots clés : tannage, chrome, toxicité, bain de tannage, nappa, peau picklée.

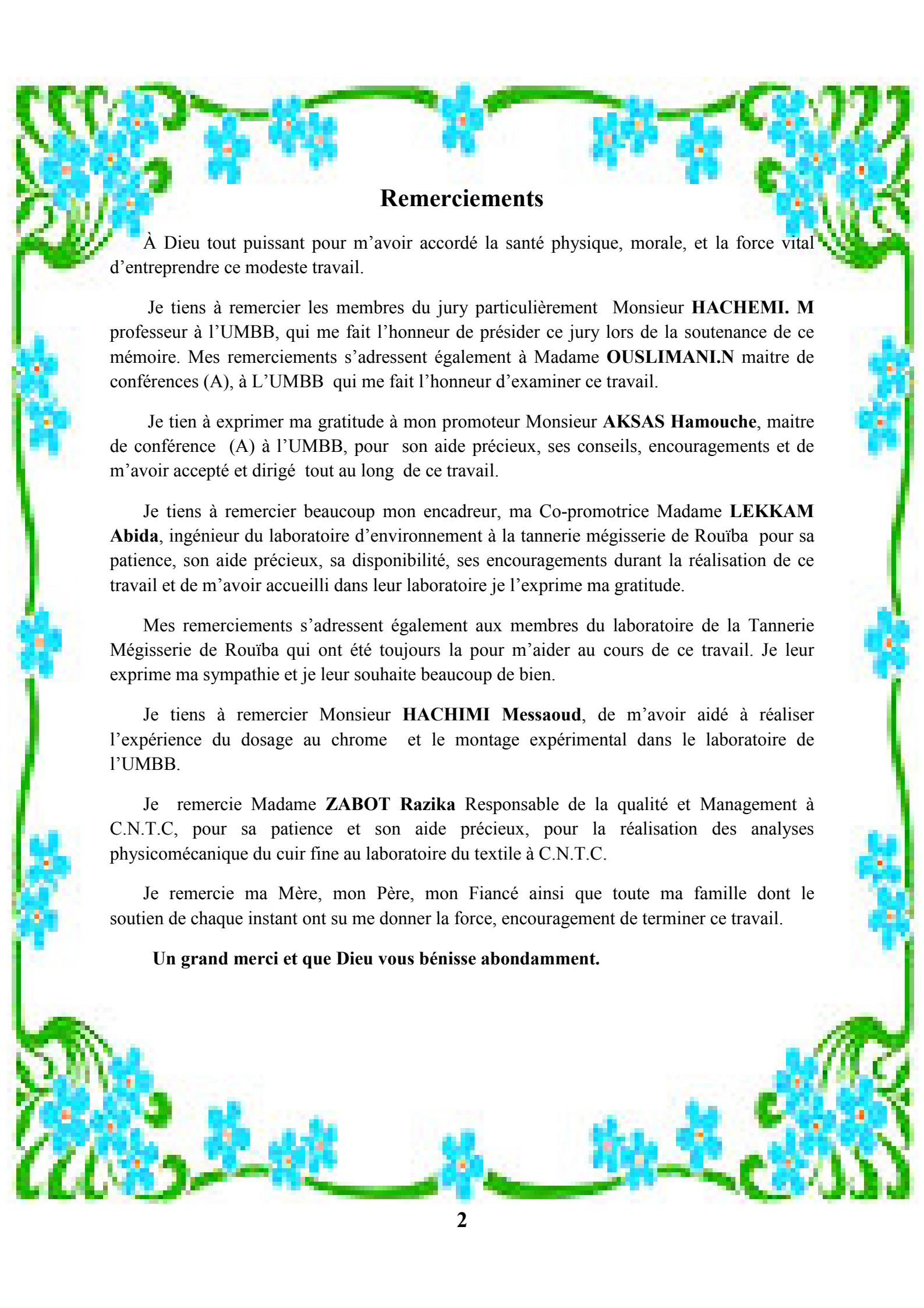
Abstract:

Due to the non-compliance with the law in force, a large number of sites are polluted by chromium. The reduction of chromium (VI) to chromium (III) reduces its mobility and toxicity and thus reduces potential ecotoxical impacts.

In order to protect the environment and man himself, we must find solutions for the elimination or reduction of polluting substances in the tanning industry, such as the chromium present in the rejected bath water.

The objective of this work is to adapt, in the applicable field on an industrial scale, the reduction of the chromium concentration, and thus the reuse of used bath water after tanning. Physico-mechanical tests carried out on formal analysis on the nappa garment / sheep in the initial state of pickled skin were verified and given results are tangible for tanners.

Key words: tanning, chromium, toxicity, tanning bath water, nappa, pickled skin.



Remerciements

À Dieu tout puissant pour m'avoir accordé la santé physique, morale, et la force vital d'entreprendre ce modeste travail.

Je tiens à remercier les membres du jury particulièrement Monsieur **HACHEMI. M** professeur à l'UMBB, qui me fait l'honneur de présider ce jury lors de la soutenance de ce mémoire. Mes remerciements s'adressent également à Madame **OUSLIMANI.N** maitre de conférences (A), à L'UMBB qui me fait l'honneur d'examiner ce travail.

Je tien à exprimer ma gratitude à mon promoteur Monsieur **AKSAS Hamouche**, maitre de conférence (A) à l'UMBB, pour son aide précieux, ses conseils, encouragements et de m'avoir accepté et dirigé tout au long de ce travail.

Je tiens à remercier beaucoup mon encadreur, ma Co-promotrice Madame **LEKKAM Abida**, ingénieur du laboratoire d'environnement à la tannerie mégisserie de Rouïba pour sa patience, son aide précieux, sa disponibilité, ses encouragements durant la réalisation de ce travail et de m'avoir accueilli dans leur laboratoire je l'exprime ma gratitude.

Mes remerciements s'adressent également aux membres du laboratoire de la Tannerie Mégisserie de Rouïba qui ont été toujours la pour m'aider au cours de ce travail. Je leur exprime ma sympathie et je leur souhaite beaucoup de bien.

Je tiens à remercier Monsieur **HACHIMI Messaoud**, de m'avoir aidé à réaliser l'expérience du dosage au chrome et le montage expérimental dans le laboratoire de l'UMBB.

Je remercie Madame **ZABOT Razika** Responsable de la qualité et Management à C.N.T.C, pour sa patience et son aide précieux, pour la réalisation des analyses physicomécanique du cuir fine au laboratoire du textile à C.N.T.C.

Je remercie ma Mère, mon Père, mon Fiancé ainsi que toute ma famille dont le soutien de chaque instant ont su me donner la force, encouragement de terminer ce travail.

Un grand merci et que Dieu vous bénisse abondamment.



Dedicaces



C'est avec un énorme plaisir, un couer ouvert et une immense joie que je dédie ce travail à :

À Dieu tout puissant « Ebenezer, Adonai, Elohim »

À mes très chers parents José Victor et Almena de Sousa pour leur sacrifice, leur patience, leur force pour ma réussite et m'ont éclairé le chemin par leur conseil judicieux, leur amour envers moi. J'espère qu'un jour je pourrai leur rendre un peu de ce qu'ils ont fait pour moi, que Dieu leur donne le bonheur et longue vie , que Dieu leur bénisse.

À mon cher fiancé Marcos A. Cardoso pour son grand soutien, encouragement patience pendant tous mon courssus d'étude, que Dieu lui bénisse abondamment.

À ma cher marraine « mon homonime » Denise Alberto pour sa force et ses conseil durant tous ce cursus des mes études.

À mes ancles : Henriques, Nibo, Kilua, Biedila, pour leur grand soutien et tous les sacrifices consentis pour me voir réussir.

À mes tantes : Benvida , Elisa, Arlete pour leur affection et encouragement. Que Dieu leur bénisse

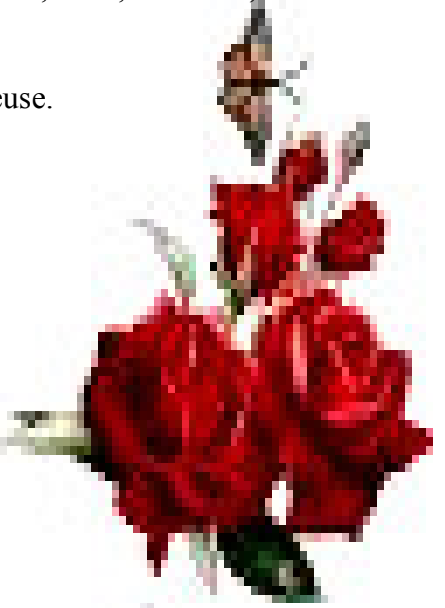
À mes chers frères et sœurs pour leurs affection, compréhension et patience envers moi. Que Dieu leurs apportent joie, paix et bonheur dans leur vie.

À toute ma famille et A tous ceux et celles qui sont chères à mon cœur.

À tous mes amis et mes collègues, surtout mes amies: Paula, Victoria, Leni, Tabita, Nadjela.

À ma co-promotrice Lekkam Abida, pour sa patienc et son aide précieuse.

À tous ceux qui m'ont aidé, de près ou de loin, même avec un mot D'encouragement et de gentillesse.



Liste des abréviations :

° C: degré Celsius

Cr: chrome

DaN: déca-newton

G : gramme

H : heure

KI : iodure de potassium

L : litre

L'E.N.I.P.E.C : Entreprise nationale des industries des peaux et cuirs

Mm : millimètre

Min: minute

NE: Norme européenne

PH: potentiel hydrogène

SONIPEC: société nationale des industries des peaux et cuirs

SN TAL : société nationale des tanneries algériennes

TAMEG : tannerie mégisserie

TAL : tannerie algérienne

VBC: vert de bromocresol

% : pourcentage

µg : microgramme

Liste des tableaux :	pages
Tableau I.2.5 : Consommation annuelle de produits chimiques dans La Tannerie-Mégisserie de Rouïba en 2006.....	26
Tableau I.2.5.1 : Les rejets liquide	27
Tableau I.2.5.2 : Les rejets solides.....	27
Tableau II.5.1 : Propriétés physico-chimique du chrome.....	33
Tableau II.5.2.2 : Composés oxygéné du chrome.....	34
Tableau IV.4.1 Produits et quantités utilisé lors du tannage au chrome.....	51
Tableau IV.4.2: Interprétation des résultats tannage au chrome.....	52
Tableau 5.1 : Poids des échantillons après dérayage.....	52
Tableau IV.5.1.A- Produits et quantités utilisé pour le retannage.....	54
Tableau IV.5.3 : Interprétation des résultats du cuir fini.....	57
Tableau IV.8.1.7: Traction et allongement.....	60
Tableau IV.8.2.7 : Résultats de la déchirure amorcé.....	62
Tableau IV.9.1.a : Epaisseur et force à la Rupture maximale	62
Tableau IV.9.1.b : Résistance à la traction et résistance à l'allongement	63
Tableau IV.9.2.a : Résistance de la force à la rupture, et de l'épaisseur (déchirure).....	64
Tableau IV.9.2.b : Résistance à la déchirure.....	65
Tableau: IV.1.1 : Formule de tannage au chrome « Ovin » production.....	72
Tableau IV.1.2 : Formule de retannage « nappa ovin » production.....	73

Liste des figures :	pages
Figure n°1 : Schéma de procédé de fonctionnement de la TAMEG.....	24
Figure N°2: Métal du chrome couleur gris acier-argenté.....	33
Figure N°3 : Diagramme potentiel-pH du chrome (solution $10^{-2}M$).....	34
Figure n°4 : Schéma de la réaction de tannage au chrome.....	44
Figure n°5 : Chrome trivalent vers chrome hexavalent	74
Figure n°6 : Après vaporisation refroidissement.....	74
Figure n° 7: Chrome hexavalent vers Chrome trivalent.....	74
Figure n°8 : La peau picklé pour les essais de laboratoire.....	75
Figure n°9 : La peau picklé essai semi – industrielle.....	75
Figure n°10 : contrôle du pH lors du tannage.....	75
Figure n°11 : L'indice de rétraction n'est pas bon.....	76
Figure n°12 : L'indice de rétraction est bon.....	76
Figure n°13 : Cuir semi-fini (wet-bleu)	76
Figure n° :14 : Echantillons sèche dérayé.....	76
Figure n°15 : Foulon rotative pour l'essai semi- industrielle.....	78
Figure n°16 : Vaccaire pour des petits essais	78
Figure n°17 : Vérification de la Tranche avec (VBC)	78
Figure n°18 : Le colorant n'est pas bien pénétré	78
Figure n°19 : Colorant à bien pénétré.....	79
Figure n° 20 : Cuir fini essai semi- industrielle	79
Figure n°21 : Cuir fini essai du laboratoire.....	79
Figure N° 22: Eprouvette de la traction.....	51
Figure N° 23: Eprouvette de la déchirure amorcé	61
Figure n°24 : plaque chauffante	79
Figure n°25 : balance.....	79

Sommaire

Sommaire

Résumé.....	1
Remerciement	2
Dédicace.....	3
Liste des abréviations.....	4
Liste des tableaux.....	5
Liste des figures	6
Introduction Générale.....	14
Chapitre 1 : Présentation de l'entreprise.....	16
I.1- Introduction.....	17
I.1.1- Aspect général d'une peau	17
I.1.A- structure de la peau	18
I.1.2-Magasin de peaux brutes.....	18
I.2- Procède de fabrication de cuir.....	19
I.2.1- Atelier rivière.....	19
I.2.1.a- Trempe ou Reverdissage	19
I.2.1.b- Enchaucenage et Pelanage.....	20
I.2.1.c- Echarnage.....	20
I.2.2- Atelier Tannage et Retannage.....	20
I.2.2.1-Tannage	21
I.2.2.2- Retannage	21
I.2.3 -Atelier Corroyage.....	22
I.2.4-Atelier finissage	23
I.2.4.1-Classement en cuir fini	23
I.2.4.2- Piétage.....	23
I.2.5 -Déchets généré par TAMEG.....	25
I.2.5.1 -Les rejets liquides.....	25
I.2.5.2- Les rejets solides.....	25
Conclusion.....	27

Chapitre II : Généralité sur le Chrome.....	28
II.1.- Introduction	29
II.2- Origine et source du chrome dans l'environnement.....	29
II.2.1- Source naturelle.....	29
II.2.2- Dans le sol.....	29
II.2.3- Dans les eaux.....	29
II.2.4- Dans l'atmosphère.....	30
II.2.5- Source industrielle.....	30
II.3- Le chrome trivalent et hexavalent.....	30
II.3.1- Le chrome hexavalent Cr(IV).....	30
II.3.2- le chrome trivalent Cr(III).....	31
II.4-Application industrielle du chrome.....	31
II.4.1- Dans la métallurgie.....	31
II.4.1.1- Alliage ferreux	31
II.4.1.2- Alliage non ferreux.....	32
II.4.1.3- Industrie réfractaire	32
II.4.2- Industrie chimique.....	32
II.4.2.1-Tannage.....	32
II.4.2.3- Les colorants (pigment, teinture).....	32
II.5- Propriété physico-chimique du chrome.....	32
II.5.1- Composés du chrome	34
II.5.2- Les principaux composés du chrome	34
II.6- Toxicité du chrome.....	35
II.6.1- Effets biologiques du chrome.....	35
II.6.2- Effet du chrome sur l'homme.....	35
II.6.3- Effet du chrome sur les organismes vivants aquatique.....	36
II.6.4- Effet du chrome sur le sol et les végétaux.....	36
II.6.4.1- Le chrome dans le sol	36
II.6.4.2- Le chrome dans les plantes.....	37
II.6.5- Toxicité du chrome en tannerie	37

III.2- Différents méthodes de réduction du Chrome.....	37
III.2.1- Adsorption.....	37
III.2.2- Echange d'ion.....	38
III.2.3- Réduction du chrome (VI) par réaction d'oxydoréduction.....	38
III.2.4- Précipitation du chrome	38
III.2.5- procédé membranaire.....	39
Chapitre III:Types de tannage	40
III.1- introduction	41
III.1.2.1-Tannage végétal.....	41
III.1.2.2-Tannage synthétique.....	42
III.1.2.3- Les tannages minéraux.....	42
III.1.2.3.1-Le tannage aluminium.....	43
III.1.2.3.2-Le tannage au zirconium.....	43
III.1.2.3.3-Le tannage à l'alun.....	43
III.1.2.3.4-Tannage au chrome.....	43
III.1.2.3.4.1-Théorie de Werner.....	44
Chapitre IV : Etude Expérimentale.....	47
IV.1-Introduction	48
IV.2- Prélèvement des échantillons de cuir sur pickle et la solution de bain de tannage....	48
IV.3- Dosage du chrome.....	49
IV.3.1.1- Mode opératoire	49
IV.4-Tannage au chrome des essais réalisés au laboratoire.....	50
IV.4.1-Mode opératoire.....	50
IV.4.2- Matérielles utilisées pour le tannage.....	51
IV.4.3- Interprétation des résultats tannage au chrome	52
IV.5- Retannage et finissage.....	53
IV.5.1- Retannage	53
IV.5.1.1- Mode expérimentale.....	53

IV.5.2- Finissage	55
IV.5.2.1- Pigmentation, fixation et satinage	55
IV.5.2.1- Pigmentation.....	55
IV.5.2.2- fixation	56
IV.5.2.3- Satinage.....	56
IV.5.3- Résultats du retannage et finissage.....	57
IV.5.3.1- Interprétation des résultats	57
IV.6- Influence de la quantité du chrome sur le tannage avec le bain du chrome.....	57
IV.7- Influence de la concentration de chrome sur le retannage et finissage.....	57
IV.8- Les analyses physicomécaniques.....	58
IV.8.1- Essai physico mécanique de la résistance de cuir pour la traction	
Sur éprouvette à entaille centrale.....	58
IV.8.1.1-Object et domaine d'application.....	58
IV.8.1.2-Principe	58
IV.8.1.3 –Appareillage	58
IV.8.1.5- Mode opératoire.....	59
IV.8.1.6- Epreuve de la traction.....	59
IV.8.1.7 -Résultats des essais de traction des expériences réalisés	60
IV.8.2- Essai physicomécanique de la résistance de cuir pour la déchirure	
Sur éprouvette à entaille centrale.....	60
IV.8.2.1-Object et domaine d'application	60
IV.8.2.2-Principe.....	60
IV.8.2.3- Appareillage	61
IV.8.2.5- Mode opératoire	61
IV.8.2.6- Epreuve de la déchirure.....	61

IV.8.2.7 -Résultats des essais de la déchirure des expériences réalisés.....	62
IV.9- Interprétation des résultats	62
IV.9.1.1- Propriétés physicomécanique des échantillons.....	62
IV.9.1-Test résistance à la traction, comparaison des résultats avec la norme.....	62
IV.9.2- Test résistance à la déchirure, comparaison des résultats avec la norme.....	64
Conclusion.....	65
Conclusion générale et recommandations.....	67
Bibliographie.....	68
Annexe1.....	71
Annexe2.....	77
Fiche technique du chrome.....	82

Introduction Générale

Introduction générale

La pollution industrielle désigne la part de la pollution de l'environnement directement induite par l'Industrie quand elle introduit des altérageⁿs biologiques, physiques (dont radiations telles que la radioactivité ou dans la lumière artificielle quand elle perturbe l'environnement nocturne), chimiques ou organiques, affectant de manière plus ou moins importante le fonctionnement de l'écosystème.

Cette pollution correspond à une contamination plus ou moins durable (selon le type de polluant, dégradable, biodégradable ou non-biodégradable), des compartiments des écosystèmes que sont : l'air, eau, sol ou le réseau trophique ou de l'être humain.

La pollution environnementale ne fait que se multiplier dans le monde. L'implantation des diverses industries dans le monde comme en Algérie, donne naissance à des sérieux problèmes de pollution par des éléments toxiques tels que les métaux lourds (le plomb, le nickel, le cuivre, le chrome etc....). Les substances rejetées peuvent engendrer une menace pour les organismes vivants et dans l'environnement. Parmi ces métaux le chrome est le plus utilisé dans l'industrie, en raison de grand nombre d'avantage qu'il procure, le chrome représente une sérieuse menace pour l'environnement et à la santé de l'homme en particulier. En dénombrant les industries qui utilisent le chrome nous nous sommes intéressé à la Tannerie -Mégisserie de Rouïba qui rejette des quantités importante des effluents dont la composition chimique comporte ce métal nocif.

L'industrie du tannage est réputée particulièrement polluante, elle libère de nombreux rejets chargés, de l'eau résiduaire chargée entre autres, des quantités importantes du chrome trivalent qui sont généraux par la tannerie. L'élimination du chrome dans le rejet fait l'objet de très nombreux travaux.

Les sels du chrome trivalent sont utilisés pour tanner les peaux d'animal et les transformer en cuir. Le chrome trivalent s'insère entre les fibres de collagène et réticule en formant des complexes avec les sites anioniques des chaînes peptidique. Le tannage par les sels de chrome conduit à un cuir possédant d'excellentes caractéristiques physicomécaniques notamment la souplesse, la résistance à la déchirure, résistance à la traction, et grande résistance thermique (dénaturation de la peau à une température de 90°C à 100°C). Seuls quelques cuirs spéciaux sont encore fabriqués avec des tannins organiques naturels ou synthétiques [7].

Le bain de tannage est assez fortement concentré en chrome, et après le tannage ce bain est rejeté sans aucun traitement. Le bain de tannage peut être réutilisé et rechargé avec une petite quantité de sel de chrome (1 à 2%), pour une nouvelle opération de tannage.

Il est possible de recycler 50 à 80% du bain usé dans les unités de tannerie. Mais malheureusement les unités de tannage n'ont pas de dispositif de recyclage. Les bains usés pendant le processus d'obtention de cuir, constituent donc l'effluent des tanneries qui contient toujours des quantités importantes, de sels minéraux, du chrome, des colorants, et des composées organiques tels que les graisses et les protéines.

Le thème de mémoire a retenu mon attention du fait que son aspect est très important pour l'entreprise et pour l'environnement. Il est très important pour le bien de l'écosystème, de réduire la quantité de chrome utilisé dans le tannage, et pour des raisons économiques de réutiliser le bain usé après tannage.

Le présent mémoire est divisé en deux parties, dont une partie bibliographique, qui englobe le premier chapitre qui concerne la présentation de la filiale Tannerie-Mégisserie de Rouïba, généralité sur le chrome, et types de tannage.

La deuxième partie du mémoire, est consacrée à l'étude expérimentale qui se compose des essais réalisés au niveau :

- Du laboratoire pour le dosage Chrome à l'université,
- Du laboratoire de la Mégisserie de Rouïba TAMEG pour le tannage au chrome, retannage
- Du laboratoire de la CNTC pour les analyses physicomécaniques du cuir fini ; enfin nous terminerons par conclusion générale et recommandation.

Chapitre I : Présentation de l'entreprise

Introduction

La première entreprise de tannerie Algérienne « S.N.T.AL » a été créée en 1966 dans la capitale du pays [1]. Cette entreprise a changé d'appellation en 1972 et devient « sociétés national des industries des peaux et cuir » (SONIPEC) [30], qui possédait plusieurs unités implantées dans plusieurs wilayas dont l'une est l'unité de Rouïba TAMEG [4].

Une autre appellation a été apportée en 1998 « information fournie par filiale » à l'une des unités de cette entreprise située dans la zone industrielle de Rouïba-Reghaia qui se transforme en filiale indépendante de l'E.N.I.P.E.C [30]. C'est la Tannerie-Mégisserie « TAMEG » qui a pour secteur d'activité, le traitement et la transformation des peaux brutes « ovin, bovin, et caprin » en cuir, la production de fourrure, la distribution et commercialisation de cuir [4].

L'unité prévue initialement pour le traitement des peaux d'ovins, avec une capacité de traitement de 9000 peaux par jour, traite également 800 pièces fourrures. Actuellement, le nombre des peaux traitées c'est de 2000 pièces par jour.

I.1.1- Aspect général d'une peau :

L'aspect d'une peau fraîche est évidemment extrêmement variable suivant l'espèce de l'animal dont elle provient. Néanmoins, sur toute peau on peut distinguer deux côtés :

- ❖ Côté fleur, généralement recouverte de poil, d'où le nom côté poil qui lui est souvent donné.
- ❖ Côté chair, c'est celui qui adhère à la viande de l'animal. Ce côté généralement blanchâtre est souvent recouvert de morceau de chair ou de graisse et du sang.

Sur une peau bien dépouillée, étalée à la surface du sol, on peut distinguer les différentes régions du corps de l'animal qu'elle recouvrait [1]. En palpant la peau à différents endroits, on s'aperçoit qu'elle présente suivant les endroits, des différences d'épaisseur et de nervosité souvent bien remarquée. Ainsi la partie dorsale est plus épaisse que la partie ventrale (flancs). D'autres parts, on distingue nettement des régions beaucoup plus minces correspondant aux plis des aines et des aisselles. Enfin la région correspondant à l'encolure est souvent ridée, surtout chez les animaux âgés. La peau est donc une matière première extrêmement hétérogène [1].

I.1.1.A- Structure de la peau :

L'examen histologique au microscope ordinaire de coupe d'une peau fraîche montre trois zones qui sont :

- ❖ L'épiderme
- ❖ Le derme
- ❖ L'hypoderme

a)- L'épiderme : est une couche mince, constitué de couches successives de cellules : couche de Malpighi (vivantes), couches cornées (mortes), le corps de Malpighi est séparé du derme par une membrane très mince appelé membrane vitrée (hyaline).

b)- Le derme : c'est un feutrage de fibres blanches

c)- Le tissu sous- cutané (l'hypoderme) : il n'est pas nettement séparé du derme.

La peau renferme d'autres éléments :

- ❖ **Les fibres jaunes ou élastique** : elles se trouvent dans la fleur du derme, disparaissent dans la chair du derme, pour réapparaître dans le tissu sous cutané.
- ❖ **Les glandes sébacées** : situées également dans la fleur du derme.
- ❖ **Le muscle horripilateur ou érecteur** : fait dresser les poils sous l'action d'une sensation extérieure.

De ces trois parties de la peau, seule le derme sera transformé en cuir, pour cela il faudra d'abord éliminer d'une part l'épiderme, et le tissu sous cutané (l'hypoderme).

1.1.2- Magasin des peaux brutes :

Les peaux dépouillées des carcasses dans les abattoirs sont livrées à la mégisserie, une fois livré, les peaux subissent diverses opérations : tri, échantillonnage, traitement et conservation et stockage dans l'attente de travailler de rivière [2].

TAMEG traite généralement 3 sortes de peaux :

a- L'ovin :

- ✚ Broutard (I,II,III,IV);
- ✚ Agneau ;
- ✚ Rason ;

b- Le caprin :

- ✚ Léger (chevreux)
- ✚ Moyen
- ✚ Lourd

c- Le métis: Mouton que se trouve dans la zone chaude (Sahara, Mali, Tchad..).

Généralement les peaux traitées par le TAMEG sont provenance Algérienne.

Les peaux ont été choisies et classés au préalable par le classeur, en tenant compte de :

- ✚ La grandeur de la pièce (taille)
- ✚ Boutons de graisse (chez les femelles)
- ✚ Coûtélures profondes ou légères
- ✚ Présence de la gale (sur le coté laine c'est difficile d'examiner)
- ✚ La présence de thons et des épines
- ✚ L'échauffe.

Donc à l'arriver c'est été juste la vérification de lot et l'échantillonnage (pour éliminer certains des bords : pattes, queues,...etc.) [2]

Après vérification, les peaux sont dirigées à l'atelier de rivière et les déchets d'échantillonnage sont acheminés vers la décharge publique.

I.2- Procédés de fabrication du cuir

I.2.1- Atelier de rivière :

Dans cet atelier on trouve la peau brute elle subit des opérations telles que : l'enchaucenage, délainage, l'épilage-pelanage, et l'écharnage. On aura dans cet atelier, une peau en tripe, qui est préparée pour le travaille de tannage.

I.2.1.a- Trempe ou Reverdissage :

Le reverdissage a pour objectif de permettre aux peaux de réabsorber l'eau qu'elles ont perdues après la conservation, de nettoyer les peaux (élimination des excréments, du sang, des salissures,...etc.), et d'éliminer les substances inter fibrillaires solubles [2].

On met 500 pièces dans le (coudreuse de trempe d'une capacité de 12000 L), après 1heur de rotation, on procède au rinçage (2ou bien 3 rinçages), et au dernier rinçage on ajoute un agent mouillant et on laisse les peaux dans le coudreuse tout la nuit, le lendemain on vide le coudreuse et on laisse les peaux égoutter pendant 2h à peu près (étalage).

La durée de reverdissage dépend de l'état des peaux, pour les peaux salés c'est 24 heures tandis que pour les peaux séchées la durée est de 48 heures, les produits utilisée dans la trempe sont : mouillant (détergent), antiseptique et carbonate de sodium (activateur de trempe) [4].

I.2.1.b- Enchaucenage et Pelanage

➤ Enchaucenage :

L'enchaucenage a pour objectif de séparer le poil de la peau afin de faciliter le délainage en récupérant le maximum possible de fibres laineuses intactes. L'enchaux qui est constitué d'un mélange de sulfure de sodium et de chaux le (pH=11 -12), est passé sur la cote chair de la peau. L'application de l'enchaux est opérée par des machines appelées écharneuses [2].

➤ Délainage :

Après 4heures, la laine est séparée de la peau manuellement ou à l'aide d'une machine appelée délaineuse à tables multiples et est acheminée ver la station de lavage laine où elle est lavée, séché et emballée pour être vendue par la suite.

➤ Mise en pelain (Pelanage):

Après le délainage, les peaux sont mises en pelain dans des coudreuses de pelain.

I.2.1.c- Echarnage :

L'écharnage est un processus d'élimination mécanique du tissu sous cutanée afin de le séparer des peaux. Les peaux sont acheminées entre des rouleaux et des lames en forme de spirale rotative par des machines appelées écharneuses.

➤ La pesé :

On pesé les peaux, c'est cette pesé qui permet de déterminer le poids en tripe qui servira par la suite dans le calcul pour tout les opérations ultérieurs.

I.2.2- Atelier Tannage et Retannage

La seconde étape fondamentale que subit la peau en tripe, est le tannage au chrome, qui consiste à transformer cette matière en cuir semi fini (wet-bleu). Le nouveau produit obtenu dans cette étape présente des propriétés suivantes :

- Cuir peu hydraté
- Imputrescible
- Résistant à l'eau chaude et souple à l'état sec.

La peau en tripe passe par le déchaulage, confitage, dégraissage, puis une acidification de la peau que l'on appelé un picklage, et enfin un tannage au chrome qui est l'opération la plus importante dans ce procède [2].

➤ **Déchaulage :**

La déchaulage c'est l'opération qui a pour but d'éliminer des quantités de chaux incorporées mécaniquement, absorbée par capillarité et fixées chimiquement au cours de pelanage par transformation en sels facilement solides.

➤ **Confitage :**

Le confitage est une attaque enzymatique qui a pour but de casser les fibres élastiques pour diminuer la nervosité de la peau et favoriser son relâchement et sa souplesse [12].

➤ **Dégraissage :**

Cette opération qui est réalisée dans un foulon, consiste à éliminer l'excès de graisses on utilisant un tensioactif, ça concerne plus particulièrement les peaux d'ovins.

➤ **Picklage :**

Le picklage a pour objectif de réduire le pH des peaux avant le tannage au chrome. Cette opération s'effectue dans des foulons en faisant tourner les peaux avec l'eau et du sel pendant 10 à 15 minutes.

I.2.2.1- Tannage :

Le tannage au chrome permet aux peaux de devenir insensibles à la putréfaction ou à la décomposition.

➤ **Mûrissement :**

A la sortie de tannage le pH= 3,9 environ, à mesure qu'il vieillit son acidité augmente, il s'en suit une augmentation de la température de rétraction et la fixation du chrome se produit.

➤ **Egouttage et essorage :**

A la fin du tannage, les cuirs sont égouttés et ensuite essorée (à l'aide d'uneessoreuse poly presse) afin de réduire leur teneur en humidité.

➤ **Dérayage :**

Le but de dérayage est d'égaleriser et d'homogénéiser l'épaisseur des cuirs par un rabotage sur le coté chair avec un cylindre muni de lames tranchantes.

I.2.2.2- Retannage :

Le retannage a pour objectif d'éliminer le toucher des cuirs, et remplir les parties plus souples et plus distendues afin de produire des cuirs aux propriétés physiques plus uniformes. Cette opération est réalisée dans des foulons de retannage, et on contrôle le pH et le VBC, on obtient une couleur bleu [2].

➤ **Teinture :**

La teinture a pour objectif de produire des couleurs uniformes sur toute la surface de chaque peau.

➤ **Nourriture :**

Les cuirs doivent être graissés pour avoir les caractéristiques spécifiques du produit (exemple 4% pour les cuirs à chaussures, 10% pour nappa), les huiles utilisées sont des huiles anioniques, la température doit être maintenue à 65°C pour faciliter la pénétration d'huile [2].

I.2.3- Atelier corroyage

Cet atelier comporte les opérations mécaniques afin d'assouplir la peau.

➤ **Séchage :**

Les techniques de séchages comprennent : l'essorage, la mise au vent qui permet de réduire mécaniquement la teneur en humidité ensuite on procède à un séchage dans un séchoir aérien pour sécher d'avantage le cuir [12].

➤ **Palissonnage :**

Il consiste à assouplir le cuir par action mécanique ; et étirer fortement le cuir dans plusieurs directions afin de séparer les fibres les unes des autres et lui conférer ainsi de la souplesse.

➤ **Dérayage à sec :**

C'est l'opération qu'a pour but d'homogénéiser l'épaisseur de la peau.

➤ **Dépoussiérage :**

C'est l'opération qui permet d'éliminer toute la poussière occasionnée par le ponçage [12].

➤ **Foulonnage à sec :**

C'est l'opération qu'a pour but d'augmenter la souplesse.

➤ **Echantillonnage :**

Les bordages des peaux sont éliminés (coupes), pour faciliter le passage ultérieur des machines de finissage, ainsi que de réduire la quantité des produits chimiques utilisés lors des opérations ultérieures [12].

I.2.4-Atelier finissage :

L'objectif global de finissage est d'améliorer l'apparence du cuir (la couleur et la brillance). L'application d'une couche de pigment a pour objectif d'apporter une couleur afin de modifier la teinte ou de renforcer la coloration par la teinture [2].

Les opérations effectuées dans cet atelier permettent au cuir fini d'améliorer son aspect esthétique à travers :

- ❖ Le toucher
- ❖ La brillance
- ❖ La vivacité de la teinte
- ❖ La correction des défauts et la résistance mécanique.

I.2.4.1- Classement en cuir fini :

Dans cette étape on fait le classement selon la surface de la pièce, et on a :

- ❖ Les grandes pièces pour ameublement
- ❖ Les moyennes pour nappe à vêtement
- ❖ Et les petites pièces qui viennent de la production c'est gantelées.
- ❖ Le classement se fait à partir de 1 à 4, plus doubleur pour chaussure et les écarts (l'écart c'est le dernier choix elle est pleine de défaut), on fait le classement selon le nombre de défaut de la pièce.

I.2.4.2- Piétagage :

Dans cette étape on mesure la surface de la peau en pieds carré. Elle est effectuée avec une machine qui s'appelle piéteuse.

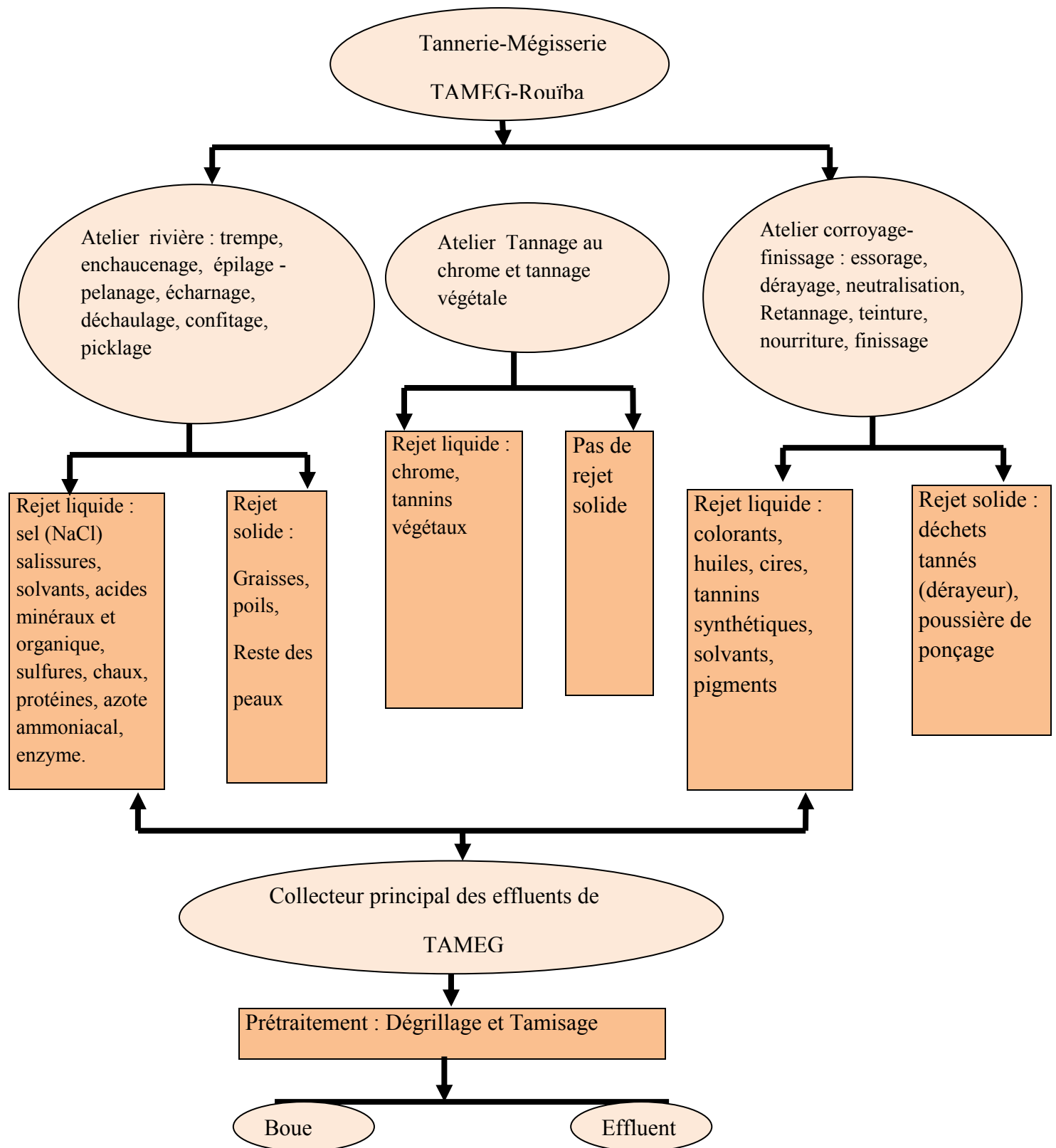


Figure n°1- Schéma de procédé de fonctionnement de la TAMEG et contribution des ateliers à la pollution [4].

I.2.5- Déchets généré par TAMEG

La filiale tannerie mégisserie de Rouïba, utilise des quantités considérables d'eaux de forage et différents produits chimiques dans le traitement des peaux avant leurs transformations en cuir. L'utilisation dans la fabrication du cuir de sels en une grande quantité importantes telles que (le chlorures, sels de calcium), ainsi que les autres substances minéraux et organiques issues du traitement des peaux vont se trouver dans les effluents rejetés par la tannerie. Ces rejets sont classés en deux types : rejets liquides et rejets solides [4].

I.2.5.1- Les rejets liquides :

Les rejets liquides regroupent les effluents de tous les ateliers de production. Les rejets issus des opérations de **rivière**, ont un caractère basique et ceux issus des opérations de tannage ont un caractère acide. D'après les données dont nous disposons, les quantités moyennes générées sont estimées à 230.000 m³ par an pour un traitement de 5500 peaux par jour [4], et environs 170.840 m³ par an pour un traitement de 2000 peaux par jour en 2006 [4].

Tous ces effluents se rejoignent dans un collecteur principal, schéma (figure n°1), ou ils subiront un prétraitement mécanique. Les rejets ainsi obtenu sont déversé dans le collecteur de la zone industrielle Rouïba- Réghaia, avant d'atteindre la station d'épuration urbaine de Réghaia. Le tableau **I.2.5.1**, nous donne un aperçu sur la composition moyenne des rejets liquides de la TAMEG, selon un rapport interne de la filiale Rouiba (TAMEG) de 2001.

I.2.5.2- Les rejets solides :

C'est sont des rejets sous différentes formes, sont évacués vers la décharge publique de Oued-Smar (Alger). La nature de ces rejets et leurs quantités générées, d'après le même rapport, sont décrits dans le tableau **I.2.5.2**.

Produits	Consommation (kg/an)
Antiseptique	250
Chaux hydraté	577
Sulfate de sodium	13.350
Sulfate d'ammonium	6.100
Dégraissants	11.714
Confit	1075
Antitartre	180
Acide formique	19.265
Sel de chrome	15.525
Détergents	326
Formiate de sodium	1060
Bicarbonate de sodium	3.650
Tannins synthétique	1.514
Acide oxalique	100
Les huiles	10.186
Sel industrielle (NaCl)	22.050
Acide sulfurique	21.09
Ammoniaque	60
Pigments	877
Tannin végétal (quebracho)	850
Pénétrateur	100
Résines	4.326
Laques	2000
Diluant synthétique	25
Caséines	240
Modificateur de touche	85
Colorants	1090
Cires	525

Tableau 1.2.5- Consommation annuelle de produits chimiques dans la Tannerie-Mégisserie de Rouïba en 2006 [3].

paramètres	Concentration (mg/l)	Quantité par jour	Norme Algérienne (mg/l)
Matière en suspension (MES)	1500	1.57 Tonnes/jour	400
Demande biologique en oxygène (DBO5)	514	537 kg/jour	350
Demande chimique en oxygène (DCO)	2600	2.72 Tonnes/jour	850
Sulfures	133	139 kg/jour	-
Chrome total	53	55 kg/jour	3

Tableau I.2.5.1-les rejets liquide : Composition moyenne de rejets liquide de la TAMEG [4]

Type de déchets	Quantité kg/jour
Déchets de peau putrides avec reste de laine ou de poil	200
Carnasses (souples hypodermique)	450
Dérayeur (déchets de cuir tanné)	200
Poussières de cuir	50
Déchets d'échantillonnage	250
Déchets issus du traitement mécanique des rejets liquides (boues)	600

Tableau 1.2.5.2-Les rejets solides : Nature de rejets solide et quantité générée [4].

Conclusion

Les données présentées dans les différents tableaux montrent que la filiale TAMEG génère de grandes quantités de déchets comportant des produits toxiques. La filiale dispose d'une station d'épuration des rejets liquides mais malheureusement ne fonctionne pas à ce jour. Ainsi aucun traitement des ces rejets n'est effectué en aval de la filial.

Chapitre II : Généralité sur le chrome

Introduction

Le chrome a été découvert en 1797 par le chimiste français Nicolas Louis Vauquelin. Le nom dérive de mot grec chroma que signifie couleur. Le nom a été attribué à cause de la grande diversité de couleurs des composés du chrome, très répandu dans la nature, le chrome c'est le 21^{ème} élément le plus abondant dans la croûte terrestre 0,035%. Ses minéraux les plus importants sont : la chromatite (CaCrO_4), la chromite (FeCr_2O_4), et la Crocoite. Ses premières utilisations apparurent avec l'élaboration de pigment vers les années 1800 en France en Allemagne et en Angleterre [9].

Après quelques années, le chrome a été largement utilisé dans divers applications industrielles exploitant ses couleurs mais aussi d'autres qualités telles que: la solidité, sa dureté, sa résistance à la corrosion...etc. Vu sont grand nombre de qualités le chrome est plus en plus utilisé dans le monde depuis sa découverte [5]. Les couleurs de rubis et de l'émeraude par exemple sont dues à la présence du chrome trivalent. Le chrome est produit à partir de la chromite (FeCr_2O_4) [9].

II.2- Origine et source du chrome dans l'environnement

II.2.1- Source naturelle :

Le chrome dans l'environnement peut avoir une origine naturelle (la chromite FeCr_2O_4) ou provenir de l'activité humaine comme dans les secteurs de : métallurgie, tannerie, industrie de colorants, incinération, industrie de textile.....).

II.2.2- Dans le sol :

La mobilité du chrome dans la pédosphère ne peut être évaluée qu'en tenant compte de la capacité d'absorption et de réduction des sols et des sédiments. Dans les sédiments aquatiques, les hydroxydes chromiques (III), ne possèdent qu'une très faible capacité de remobilisation, car l'oxydation nécessaire pour transformer ces composés chromiques en chromate ne se produit pratiquement pas en milieu naturel [5].

II.2 .3- Dans les eaux :

Le chrome dans les eaux de surface est soluble est peut persister sous forme d'oxyacides ou d'anions tels que, le chromate CrO_4^{2-} , hydro-chromate 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 [3]. Il a été montre que le chrome (III), peut être oxydé par chrome (VI) toxique par l'intermédiaire d'oxydant comme H_2O_2 , que se forme photo-chimiquement dans les eaux de surface [7].

L'altération et l'érosion des roches ainsi que les précipitations de la pluie sont une source considérable de libération du chrome dans l'environnement et de son acheminement vers les eaux de surface et les eaux souterraines. La concentration en chrome varie selon le type d'eau et sa localisation. Elle est comprise entre 0,1 et 6 $\mu\text{g/l}$ dans les eaux douces par exemple, et dans les eaux de mer varie de 0,2jusqu'a 50 $\mu\text{g/l}$ [5].

II.2.4- Dans l'atmosphère :

Le chrome est émis par des sources naturelles sous forme de particulaire : aérosols terrigènes, débris volcaniques, étant donné le point d'ébullition très élevé de cet élément, la vapeur de chrome se condense rapidement sur les particules atmosphériques, qui se déposent progressivement sur les sols et les surface aquatiques [5].

Les principales sources d'émission de chrome dans l'atmosphère sont : l'industrie chimique, la combustion de gaz naturel, et de charbon. Le transport par le vent, des poussières de route, les usines de production de ciment, les industries utilisant le chrome ou des composés du chrome constituent d'autres sources d'émission atmosphérique [11].

Le chrome rejeté dans l'atmosphère à partir de diverses sources telle que l'incinération des déchets est sous forme hexavalent. La taille de particule de chrome dans l'air étant un paramètre effectif de ses effets biologiques sur l'environnement. Il peut atteindre les pulmonaires, véritables échangeur air/sang, ainsi que tous les organes, ce qui fait de la voie respiratoire une voie de contamination très efficace [7].

II.2.5- Source industrielle :

Les quantités de chrome introduites dans l'environnement sont liées pour l'essentiel à des émissions d'origine industrielle comme l'industrie chimique, les usines de production de ciment, de textile, le tannage, etc [5].

La teneur en chrome dans les eaux polluées est due essentiellement à la décharge des eaux usées de diverses industries. Le seuil de tolérance en chrome dans les rejets algériens est fixé à 0,5mg/l [10].

II.3- Le chrome trivalent et hexavalent

II.3.1- Le chrome hexavalent :

Le chrome (VI) est un puissant oxydant, on le trouve sous forme d'oxyanions qui sont très soluble dans l'eau [32]. L'élément chrome « Cr » ne se trouve pas à l'état libre dans la nature, il est plutôt trouvé sous forme de complexes avec l'oxygène, le fer ou le plomb, formant des oxydes comme la chromite (FeCr_2O_4) et la crocité (PbCrO_4) [6].

Le chrome (VI) utilisé dans différentes applications industrielles est présent dans de nombreux composés tels que le dichromate d'ammonium ($(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), chromate de calcium (CaCrO_4), le trioxyde de chrome (CrO_3), chromate de plomb (PbCrO_4), le chromate de potassium (K_2CrO_4), le bichromate de potassium ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), le chromate de sodium (Na_2CrO_4), le chromate de strontium (SrCrO_4) et le chromate de zinc (ZnCrO_4) [6].

On n'exploite industriellement que les minerais renfermant plus de 40% d'oxyde chromique (Cr_2O_3). Les pays qui possèdent les gisements les plus riches sont la Fédération de Russie, l'Afrique du Sud, le Zimbabwe, la Turquie, les Philippines et l'Inde. Les principaux consommateurs du chrome sont les Etats-Unis, la Russie, l'Allemagne, le Japon, la France et le Royaume-Uni. On extrait ce métal de mines souterraines ou à ciel ouvert [6].

II.3.2- Le chrome trivalent Cr(III) :

Le chrome trivalent est la forme la plus stable mais ayant des propriétés chimiques plus complexes que le chrome hexavalent. Le chrome trivalent a peu d'affinité pour l'oxygène, c'est pour cette raison qu'il a tendance à former un nombre de complexe avec des ligands organiques ou non. Parmi les ligands suivants : OH^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , et NO_3^- , seul le complexe OH^- se complexe de façon significative avec le Cr(III) aux concentrations retrouvées dans l'environnement.

Dans les conditions environnementales courantes, le Cr(III) se trouve en solution aqueuse sous forme de Cr^{3+} , $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Cr}(\text{OH})_3^0$ et $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$. Les formes ioniques donnent une coloration verte aux solutions. La solubilité de la forme solide $\text{Cr}(\text{OH})_3^0$ la plus fréquente rencontrée aux pH naturels est connue pour être faible. Certains composés, notamment des composés organiques, peuvent former des complexes avec le chrome trivalent, prévenant ainsi la précipitation à de faibles valeurs de pH [8].

La spécification du chrome (VI) et chromes (III) dépend de plusieurs paramètres comme le pH, leur concentration et la disponibilité en ligand. Dans les milieux naturels, le chrome hexavalent est principalement sous la forme de chromate CrO_4^{2-} , et la majeure partie du chrome trivalent est incluse dans des hydroxydes ou dans des complexes avec des ligands organiques. Le comportement du chrome (VI) et (III) et l'inter-conversion entre les deux formes peut être mieux comprise si l'on considère les propriétés environnementales du chrome [8].

II.4- Application industrielle du chrome

Le chrome trouve plusieurs applications industrielles et joue un rôle important à savoir : 76% dans le secteur métallurgique, 13% dans l'industrie réfractaire et 11% dans les activités chimiques.

II.4.1- Dans la métallurgie

II.4.1.1- Alliage Ferreux :

L'addition du chrome à l'acier augmente passivement sa passivité vis-à-vis des nombreux agents corrosifs et améliore ses propriétés mécaniques. On rencontre des alliages à moins de 3% de chrome pour les équipements mobiles. La principale application industrielle se situe cependant dans la fabrication d'acier inox (teneur en chrome >12%) [5].

II.4.1.2- Alliage non ferreux :

Bien que plus coûteux que le précédents, ils sont utilisés dans le cas ou la présence de fer est indésirable ; leurs applications industrielles sont surtout dans les réacteurs nucléaires, les moteurs d'avions ainsi que les turbines [5].

II.4.1.3- Industrie réfractaire :

L'industrie de matériaux réfractaire fait usage des chromites à forte teneur en aluminium et à teneur relativement faible en fer et silice. Les réfractaires à base de chrome sont utilisés dans une variété de matériaux : verre, ciment, briques réfractaires pour haut fourneaux, acier, et alliage au fer et nickel [5].

II.4.2- Industrie chimique

Actuellement, soixante-dix (70) composés du chrome ont une utilisation commerciale ; seul quelques-uns sont produits en grande quantité et on rencontre dans les domaines suivants :

II.4.2.1-Tannage :

Introduit au milieu de XIX^{ème} siècle, il est fondé sur la tendance du Cr(III), à former des complexes stables avec des protéines. Cette réaction rend le cuir résistant aux attaques bactériennes et augmente sa stabilité dans l'environnement ambiant. Les sulfates basiques de chrome utilisés sont produits directement à partir de bichromate de sodium ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) [5].

II.4.2. 3- Les colorants (pigment, teinture) :

Dans les colorants ils forment deux catégories : la catégorie de ceux qui restent sous forme de chrome(VI) et la catégorie de ceux qui se réduisent en Chrome(III).

Dans les colorants au chrome(VI) les principaux cations liés à l'anion chromate sont : le plomb, le strontium, le baryum, le zinc. Le chromate de plomb est un pigment jaune essentiellement employé en peintures et le plastiques pour la grande stabilité et l'intensité de la couleur qu'il procure à ces dernières matières. Les chromates de strontium et de zinc sont utilisés dans les pigments de peintures résistants à la corrosion, notamment dans l'industrie aéronautique. Les chromates de strontium et le baryum sont employés pour la fabrication des feux d'artifices [5].

Les colorants à base d'oxyde de chrome (III) sont faits à base d'un mélange de dichromate de sodium et d'acide borique dans un four à haute température pour produire l'oxyde vert de chrome(III). Ce type de colorant est utilisé dans les cosmétiques (produits de beauté, savon, poudre à laver) [5].

II.5- Propriété physico-chimique du chrome

Le chrome est assez abondant dans la croûte terrestre (0,035%). Ses principaux minerais sont la chromite (Cr_2O_3 , FeO), la crocoïse (PbCrO_4). Les réserves mondiales ont été estimées à 2700 millions de tonnes (2000 en Afrique du Sud, 600 au Zimbabwe, le reste en Nouvelle Calédonie, au Kazakhstan, en Turquie, aux États-Unis, Yougoslavie, etc.) [12].

Le chrome est un métal dur d'une couleur gris acier-argenté. Il résiste à la corrosion et au ternissement, sa masse atomique est de 51,996 g de densité 7,14 g/l. Il existe sous plusieurs états d'oxydation ; du Cr(0) au Cr(VI) de forme anionique.

Il est obtenu à partir du minerai par transformations successives en chromates, bichromate, puis on oxyde, ce dernier étant réduit au moyen d'aluminium en poudre [5].



Figure N°2 : Métal du chrome couleur gris acier-argenté

Le chrome appartient aux éléments de transition de la première série (groupe VIB). Sa configuration électronique est $3d^5 4s^1$, et comme tous les éléments de la 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 [3].

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	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 chrome

Tableau II.5- Propriétés physico-chimique du chrome [15].

II.5.1- Composés du chrome

Le chrome peut exister sous plusieurs formes chimiques avec des degrés d'oxydation s'étendant de 0 à VI. Dans l'environnement le chrome préexiste principalement sous deux formes stables, le chrome trivalent (Cr III) et le chrome hexavalent (Cr VI), espèces chimiques dont la présence est surtout liée à l'état oxydo-réducteur du milieu naturel. La figure n°3 résume l'existence possible des états d'oxydation du chrome en milieu aqueux en fonction du pH [5].

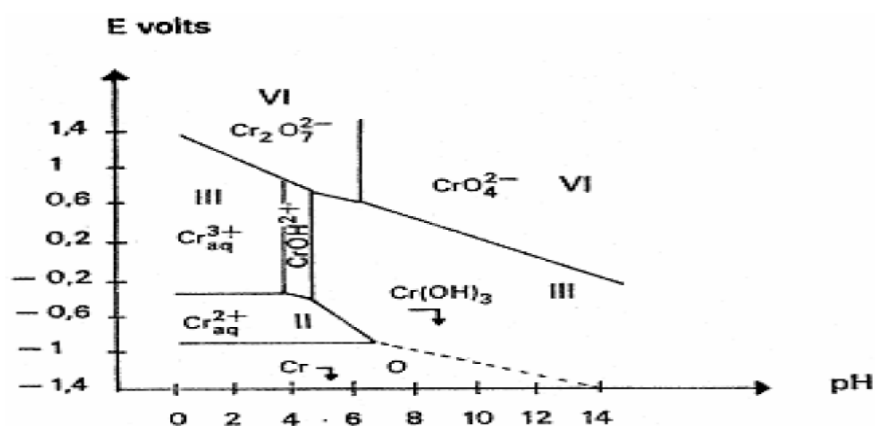


Figure N°3 : Diagramme potentiel-pH du chrome (solution 10⁻²M).

II.5.1.2- Les principaux composés du chrome sont :

- L'oxyde chromique (Cr_2O_3) au quelle correspond les sels du chrome trivalent de couleur verte ou violette ;
- Le trioxyde de chrome (CrO_3) solide cristallisé de couleur rouge-orangé que donne en solution naissance aux acides HCrO_4 et $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, au quelle correspondent les sels chromates tels que Na_2CrO_4 et les bichromates tels que $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ où le chrome qui possède un degré d'oxydation égale à (+VI) [17].

Les composés oxygénés du chrome :

Chromates	CrO_4^{-2}	Jaune
Dichromates	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$	Oranges
Poly chromates	$[\text{Cr}_n\text{O}_{3n+1}]^{-2}$	Rouge –vif
Peroxo chromates	HCrO_6^-	violets

Tableau II.5.2.2 : Composés oxygéné du chrome.

II.6- Toxicité du chrome

Une substance devient donc toxique, lorsqu'elle atteint et dépasse une « concentration - seuil » ou « dose - seuil » dans le milieu où elle est rejeté ou dans l'organisme où elle est absorbée [13].

Les problèmes liés à la nuisance et à la tolérance du chrome est assez complexes. Les sels du chrome trivalent sont beaucoup moins toxiques que ceux de chrome hexavalent, toutefois BOURA [16], a signalé que le chrome(III) peut être oxydé en chrome (VI) et inversement, ce dernier peut être réduit en chrome (III) aussi bien dans le milieu naturel que dans l'organisme.

La toxicité relativement faible du chrome (III) relève de sa capacité de former des complexes stables et sa faible capacité de diffusion à travers les membranes biologiques contrairement à l'ion hexavalent [31].

Les possibilités de passage d'une forme à l'autre, conduit souvent à considérer la toxicité du chrome total dont les manifestations dépendent de degré d'oxydation [13].

II.6.1- 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 induisant une perturbation de leur fonctionnement. Tout organisme vivant a besoin pour se développer des quantités minimales de certains éléments tels que (Fe, Mg, Ca, Co, Mn, Zr, Cr...).Ceux-ci interviennent à tous les niveaux des réactions métaboliques (oxydoréduction, hydrolyse, hydratation, condensation...). Lorsqu'ils son en excès, les mêmes métaux exercent leurs effets toxiques essentiellement par inhibition catalytique ou par dénaturation enzymatique [3].

Les composes du chrome hexavalent traversent les membranes biologiques plus facilement que les composés trivalents. Les chromates sont toxiques même en concentration relativement faibles [7].

II.6.2- Effet du chrome sur l'homme :

La cancérogenité des composes du chrome a fait l'Object de recherche dans une vaste gamme de population exposées en dehors ou en milieu de travail [31]. Une relation entre l'exposition au chrome et les cancers de l'appareil respiratoire et des reins a été constamment observée. Outres, ces propriétés cancérogènes, le chrome cause de sévères diarrhées, des ulcères, et irrite la peau et les yeux [3].

Le chrome contenu dans l'environnement (eau, air, sol), peut se retrouver dans la chaîne alimentaire et entrainer la contamination de l'homme. 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 [17].

En 1987, dans un village de chine, la mortalité imputable au cancer du poumon et de l'estomac a révélé un nombre de décédé élevé, dû à l'eau potable qui contenait des concentrations élevées en chrome hexavalent [7]. Des affections respiratoires, comprenant des ulcérations nasales, la toux, des éternuements, des irritations et de saignements du nez, des bronchites et de diminutions de la fonction pulmonaire, ont été signalés chez des travailleurs exposés à des concentrations de chrome hexavalent seulement de 2 à 20 μm^3 [7].

II.6.3-Effet du chrome sur les organismes vivants aquatique :

Les organismes vivants aquatiques sont sensibles au chrome trivalent et hexavalent. Au cours de tests effectués sur les bactéries, algues, daphnies, et poissons, le chrome hexavalent se révèle plus toxique quelque soit l'espèce considéré. Il traverse rapidement les bronchies 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 bronchies, qui entraînent des lésions tissulaire [3].

II.6.4- 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 [3].

Des études on 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 (de l'ordre de 150 μg par gramme de poids sec ou d'avantage peut inhiber la croissance des espèces végétales sensibles). [7]

II.6.4.1- Le chrome dans le sol :

Le chrome existe sous plusieurs degrés d'oxydation, principalement en chrome (III) et un peu en chrome (VI) [30].

Le chrome (VI) est largement transformé en chrome (III) dans les sols, les sédiments (favorisé en conditions anaérobiques et à un pH faible). Dans les sédiments et le sol, le chrome III s'adsorbe plus que le chrome VI [18].

II.6.4.2- Le chrome dans les plantes :

La plupart des sols contiennent du chrome, mais sa disponibilité pour les plantes est très limitée. Ce pendant, l'addition du chrome au sol influence la teneur en chrome dans les plantes. Habituellement, une quantité plus importante en chrome est observée dans les racines, plutôt que dans les feuilles, tandis que la concentration la plus faible se trouve dans les graines [18].

Les essais montrent une meilleure translocation du chrome vers la tige à partir d'une solution du chrome VI qu'avec une solution du chrome III [18].

La toxicité de Cr(VI) est due à son pouvoir oxydant mais aussi à la formation des radicaux libres lors de sa réduction en Cr(III) dans les cellules. La toxicité de Cr(III), à forte concentration, est due essentiellement à sa capacité à se lier avec des composés organiques, ce qui conduit à une altération du métabolisme (inhibition de l'activité enzymatique) [32]. Cr(III) a également la capacité de générer des espèces possédant un oxygène actif, ce qui conduit alors à un stress oxydatif. Cette phytotoxicité peut être due à l'origine des dommages au niveau des racines, d'une diminution de la croissance, d'une chlorose [14].

II.6.5- Toxicité du chrome en tannerie :

Le chrome est un métal lourd est dangereux, il est l'élément le plus utilisé en tannerie pour le procédé de tannage. Cependant le chrome (VI) est toxique et dangereux pour l'environnement et pour l'homme. Il est important de tenir compte de la santé des fonctionnaires au niveau des tanneries, pour le procédé de tannage le sel du chrome utilisé est le $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, elle est moins toxique par rapport au Cr(VI).

III.2- Les différentes méthodes de réduction du Chrome

Des nombreuses activités industrielles utilisent le chrome, sa grande application est surtout dans le domaine de la galvanoplastique et tannerie. Cependant des nombreux procédés permettent la réduction du chrome sont :

III.2.1- Adsorption :

Les phases inorganiques contenues dans le sol, telles que les phyllosilicates et les hydroxydes, sont de véritables réservoirs à chrome. Elles contiennent parfois des Concentrations en Chrome(III) très supérieures à celle de l'eau. Ce ci résulte de la capacité que possèdent ces solides vis-à-vis de la sorption du chrome (III) et par conséquent sa déplétion de la solution [26]. L'adsorption définit la propriété des certains matériaux de fixer à leur surface des molécules (gaz, ion métallique, molécules organiques.....) d'une manière plus ou moins réversible. Les adsorbants sont des solides poreux qui peuvent être des substances minérales (argiles, zéolites) ou organique. Ces adsorbants peuvent être aussi d'origine végétale comme : charbon actif.

Il existe sur le marché différents types d'adsorbants notamment les charbons actifs que sont doués des propriétés adsorbants et efficaces [25]. En raison de leur grande porosité, ils sont utilisés dans le traitement industriels (purification et récupération de solvants, coloration, récupérations des métaux lourds tels que le Nickel, le Zinc, le Chrome....). Une fois saturés les charbons actifs peuvent être régénérés, mais le coût de cette régénération est élevé.

Les formes chimiques Cr(III) et Cr(VI), peuvent être enlevées de solutions par adsorption du charbon actif granulaire ou en poudre. Dans ce procédé, le Cr(VI) serait réduits à la surface du charbon, le Cr(III) produits s'adsorbant beaucoup plus que le Cr(VI) [7].

III.2.2- Echange d'ion :

Les procédés d'échange d'ions sont essentiellement des réactions d'échange entre des ions en solutions et des ions dans une phase solide insoluble ou des liquides non miscibles appelé résine échangeurs d'ions comportant des cations ou des anions mobiles susceptibles d'être réversiblement échangeables avec les ions de même charge des solutions d'électrolytes avec les quelles ils sont mis en contact jusqu'à l'obtention d'un équilibre dicté par la loi d'action de masse. Les échangeurs d'ions sont utilisés comme masse filtrante pour le traitement de l'eau. L'échange d'ions est une technique permettant d'extraire sélectivement les sels de l'eau : adoucissement, décarbonatation, déminéralisation [6].

III.2.3- Réduction du chrome (VI) par le fer :

Le fer (II) semble être le plus important des réducteurs possibles du Cr(VI) dans l'environnement. Il existe sous forme dissoute comme cations libres ou intégré dans le réseau cristallin de phases minérales comme : la Magnétite ($\text{Fe}^{2+} \cdot 2\text{Fe}^{3+}\text{O}_4$), la Biolite ($\text{K}(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_3(\text{Al}, \text{Fe}^{3+})\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH}, \text{F})_2$), la Pyrite (FeS_2), Chloritoïde ($(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg}, \text{Mn})_2\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$) [8].

Les études menées sur la réduction du chrome (VI) par le fer(II) en solution on montré que les concentrations respectives des deux espèces, le pH et la température influençaient la vitesse de réaction [8]. Le pH pour les quels on observe des cinétiques de réaction les plus rapides sont comprise entre 6 et 8, l'élévation de la température permet d'augmenter la vitesse de réaction [8]. Cependant, la réduction du Cr(VI) est limitée dans les conditions environnementales des eaux usées ($\text{pH} < 5$), par conséquent le Cr(VI) reste dangereux dans les milieux aquatiques acides [26].

La présence des composés soufrés réducteurs ou de la matière organique favorise la réduction du chrome (VI) surtout si le taux d'oxygène est faible [26].

III.2.4- Précipitation du chrome :

Par l'addition des ions OH^- aux solutions de chrome, la précipitation de l'hydroxyde chromique $\text{Cr}(\text{OH})_3$ s'effectue à des pH convenables. Les propriétés physicochimiques de l'hydroxyde chromique sont très différentes suivant la façon dont l'hydroxyde a été précipité, et le produit obtenu manifeste des phénomènes de vieillissement très marqués, qui ont également pour effet de modifier ses propriétés physiques et chimiques [26].

III.2.5- Procédé membranaire :

Les procédés membranaires sont des procédés assez efficaces pour la réduction des concentrations de chrome mais ces sont des procédés très chers [6]. De plus ces procédés peuvent poser des problèmes comme :

- ❖ Le colmatage des membranes, qui se traduit en général par une baisse de la perméabilité et une modification de la sélectivité.
- ❖ La durée de vie des membranes est limitée, soit par perte de résistance mécanique soit par suite d'une mauvaise tenue aux réactifs utilisés pour le nettoyage.
- ❖ La nécessité de faire circuler le liquide à filtrer tangentiellement à la membrane à des vitesses relativement élevées (2 à 5 m s⁻¹), ce qui implique des pompes de grande taille et une consommation d'énergie élevée.

Chapitre III : Types de tannage

Introduction

L'art ou technique de transformer les peaux brutes en cuir semi fini s'appelle le tannage. Le cuir est donc une peau d'animal qui a été traité de manière à la rendre définitivement résistante à la décomposition quand elle est humide, et souple quand elle est sèche. Grâce au tannage la substance peau facilement putrescible devient imputrescible par les micro-organismes [20].

Le tannage des peaux est une importante activité, depuis l'antiquité. Autrefois, les activités de tannage étaient organisées pour répondre à la demande locale en cuir pour chaussures, tambours et instruments musicaux. Avec le développement des populations, l'augmentation de la demande en cuir et de ces produits a conduit à l'installation de grandes unités commerciales de tannerie.

Le processus de tannage consiste en la transformation de la peau en cuir. La peau est soumise aux différents processus pour éliminer les lipides et les poils [19].

Il existe différents procédés ou méthodes de tannage et beaucoup de substances végétales ou minérales ont des propriétés tannantes qui sont:

- ❖ Le tannage végétal
- ❖ Le tannage synthétique
- ❖ Le tannage minéral

III.1.2.1- Le tannage végétal :

Il n'a jamais été possible de fixer une époque d'origine à l'utilisation des tannages végétaux pour la transformation de la peau en cuir. Il n'est pas hasardeux de penser que dès que les hommes ont pu chasser et abattre les animaux pour se nourrir, ils ont aussi cherché à utiliser la peau pour se vêtir. Pour ce faire il fallait rendre cette peau imputrescible (cuir), et lui donner une certaine souplesse à l'état sec et c'est la nature qui a donné aux hommes le moyen d'arriver à ce résultat [21].

Les premiers extraits tannants végétaux sont fabriqués industriellement en France à partir de 1870. Les premières machines facilitant le travail apparaissent entre 1880 et 1890. C'est l'une des formes les plus anciennes de la fabrication du cuir, en raison de l'abondance et de la diversité des matières tannantes du règne végétal. Le cuir de tannage végétal représente environ 10 % de la production mondiale de cuir [23].

En fait c'est une version améliorée des formes les plus anciennes de fabrication du cuir. Les agents tannants se présentent sous formes de poudres concentrées (issues selon les végétaux, de leurs feuilles, de leur écorce, de leurs racines, etc....) qui sont améliorées chimiquement afin de les rendre plus solubles et réactives [19].

Plus compliqué à mettre en œuvre que le tannage au chrome, le tannage végétal est plus long .

Dans le cas particulier, pour la chaussure on utilise le cuir à tannage végétal pour la fabrication des semelles (enfin certaines marques les utilisent beaucoup), car il préserve la peau cutanée de l'homme.

Le tannage végétal est réservé à la préparation des cuirs a semelles, de quelques doublures et pour la maroquinerie surtout artisanale [22].

III.1.2.2-Le tannage synthétique :

Au cours des dernières décennies, le cuir a connu un essor dans des domaines où son usage était auparavant peu fréquent. C'est le cas notamment de l'automobile. Ce secteur étant exigeant en termes de recyclabilité des produits, les cuirs tannés au chrome sont progressivement remplacés par des cuirs tannés par des méthodes n'utilisant pas les sels de chrome comme agent de tannage. Ces cuirs connaissent un fort développement dans tous les secteurs. Des procédés de tannage à base de tanins synthétiques ont été développés et connus comme des produits écologiques [23].

On utilise trois grandes catégories de tanins de synthèse :

- ❖ Les tanins synthétiques aromatiques, qui sont constitués de polyphénols.

Ces produits sont chimiquement proches des tanins végétaux, mais ils ont une action de remplissage plus faible.

- ❖ Les tanins à base de glutaraldéhyde et dérivés d'aldéhyde (oxazolidine), confèrent au cuir une couleur jaune pâle ou blanche,

- ❖ Les dérivés de sels de phosphonium permettent d'obtenir des cuirs blancs. Globalement, les procédés de tannage synthétique permettent d'obtenir des cuirs denses et moelleux [23].

Ils ne contiennent pas d'éléments métalliques. Néanmoins si ces cuirs résistent à des températures supérieures à celles des cuirs tannés végétaux lorsqu'ils sont plongés dans de l'eau chaude, leurs performances restent inférieures à celles des cuirs tannés au chrome [23].

Ces systèmes émergents nécessitent de plus des retannages spécifiques dans la suite des opérations pour optimiser les propriétés à l'usage.

En outre, leur mise en œuvre génère des coûts plus importants du fait du prix des matières premières utilisées mais également du fait des adaptations à effectuer dans le procédé post-tannage [23].

III.1.2.3- Le tannage minéral:

Un très grand nombre de sels minéraux peuvent transformer en cuir la peau en tripe, cependant seuls quelque sels, en raison de leur abondance et de leur facilité de mise en œuvre sont utilisés, les plus importants sont les sels de chrome [23]. Parmi les sels minéraux on a :

- ❖ le tannage au chrome
- ❖ Le tannage aluminium,
- ❖ Le tannage au zirconium
- ❖ Le tannage à l'alun...

III.1.2.3.1- Le tannage aluminium :

Les cuirs tannés aux sels d'aluminium sont compacts et solides. Ils ont de très bonnes propriétés de teinture. Le cuir, étant blanc après tannage, facilite la teinture notamment pour l'obtention de couleur clair.

Le procédé est similaire à celui du tannage au chrome, à la différence que les sels d'aluminium sont plus sensibles aux alcalins. Les cuirs obtenus ne résistent pas aussi bien à la température, ce type de tannage est coûteux [23].

III.1.2.3.2- Le tannage au zirconium :

Les sels de zirconium donnent des cuirs stables. Ces sels ont un effet de remplissage de la structure fibreuse de la peau, caractéristique très intéressante lorsque la peau manque de densité (peau dite creuse). Néanmoins, le cuir obtenu reste ferme et il est difficile de réaliser un tannage à cœur [23].

III.1.2.3.3- Le tannage à l'alun :

On emploie le tannage à l'alun quand on veut obtenir du cuir blanc. Le cuir obtenu ne résiste pas absolument à l'humidité, cependant le tannage à l'alun est largement utilisé dans le cas de fabrication d'un cuir doux, blanc et souple. L'emploi de l'alun est connu depuis l'antiquité, il a été sans doute en Europe par les arabes qui utilisent depuis les siècles [20].

Le tannage à l'alun est applicable aussi bien pour les peaux dépilées que pour fourrures : lapin, antilope ou léopard. On peut l'appliquer aussi aux peaux de reptiles : lézards ou serpents [20].

III.1.2.3.4-Tannage au chrome :

Le tannage au chrome est découvert en 1850 par le chimiste allemand Knapp, mais il n'est appliqué qu'en 1883, selon l'expérience du chimiste américain A. Schulz. Sa découverte sert de fondement du tannage au chrome. La mise au point industrielle du tannage au sulfate de chrome trivalent permet l'essor d'une industrie jugée stratégique, dans la toute première moitié du XX^{ième} siècle [23].

Le tannage au chrome consiste à fixer un sel de chrome (sulfate basique de chrome). Il peut s'effectuer à partir de sels du chrome commerciaux en poudre, ou à partir de liqueur réduite [24]. Aujourd'hui environ 90 % de la production mondiale de cuir est tannée au chrome. Les meilleurs résultats sont obtenus avec des minéraux, le chrome en particulier [27].

Le comportement des solutions de sels chromiques est très particulier et leurs propriétés, principalement leur action tannante, ne peuvent être expliquées sans appliquer à leur cas la théorie de Werner des sels complexes [22].

III.1.2.3.4.1-Théorie de Werner :

D'après cette théorie, on admet que les sels chromiques sont constitués de deux sortes d'ions :

- ❖ Un cation qui est un ion complexe contenant le chrome et pouvant contenir en même temps un ou plusieurs radicaux acides (Cl, SO₄), dissimulés à leurs réactifs [12].
- ❖ Un ou plusieurs anions constitués par des radicaux acides décelables par leurs réactifs.

On représente conventionnellement l'ion complexe à l'intérieur de deux crochets, tandis que les anions décelables sont disposés à l'extérieur.

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

- ❖ Les valences principales qui sont les électrovalences habituelles. Ces valences peuvent être saturées soit à l'extérieur, soit à l'intérieur des crochets.

Lorsque les valences principales sont saturées par les radicaux décelables par leurs réactifs, ces ions sont disposés à l'extérieur de crochets. Si elles sont saturées par des radicaux non décelables c'est-à-dire masqués à leurs réactifs, ces ions sont placés à l'intérieur de crochets. L'atome de chrome a trois valences principales.

- ❖ Les valences secondaires au nombre de 6 par atome de chrome présentent le caractère particulier de pouvoir être saturées soit par les radicaux tels que (Cl, SO₄, OH), soit par des molécules entières (H₂O, NH₃), cette saturation ne pouvant s'effectuer qu'à l'intérieur des crochets (valence intérieure du complexe) [22].

Les différents constituants atomes radicaux, molécules possèdent donc des valences secondaires. Ainsi, l'atome de chlore possède à côté de son électrovalence, une valence secondaire, il en est de même pour le radical OH. Le radical SO₄ et tous les autres bivalents possèdent deux valences principales et deux valences secondaires. Par contre, les molécules telles que H₂O, NH₃, dépourvues de valences principales, ne possèdent qu'une valence secondaire [22].

Ces sont les deux sels correspondant à l'oxyde (Cr₂O₃) dans le quel le chrome est trivalent. Les deux sels importants sont le chlorure et surtout le sulfate.

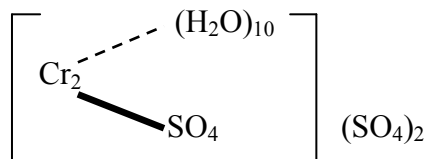
➤ Sulfate chromique :

C'est un sel cristallisé de couleur violette répondant à la formule brute (Cr₂(SO₄)₃·18H₂O).

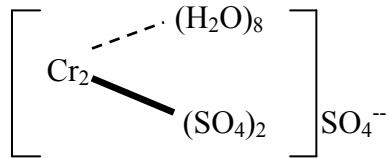
Ce sel violet se dissout dans l'eau froide en donnant une solution violette dans laquelle tous les ions Cr⁺³ et SO₄⁻² sont décelables par leur réactifs [12].

La formule : $[\text{Cr}_2(\text{H}_2\text{O})_{12}(\text{SO}_4)_3]$

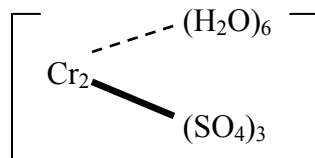
- ❖ Si on chauffe jusqu'à ébullition, la solution devient verte [12].



❖ Si on augmente encore la température, on aura un complexe cationique :



❖ Et enfin un complexe neutre :



Les complexes anioniques ont une affinité faible vis-à-vis du collagène. Au cours de la basification les complexes anioniques cèdent la place aux complexes cationiques, de ce fait les sels cationique ont une meilleure affinité pour la peau et produisent le tannage [12].

La peau en tripe arrivant à une épaisseur plus ou moins importante, il est nécessaire que le tannage se fasse d'une façon homogène dans toute l'épaisseur de la peau, il faut que la substance tannante pénètre et se fixe pour obtenir un tannage convenable. Ainsi il faut commencer le tannage dans une solution peu astringente (douce), pour réaliser la pénétration du tannin et ensuite augmenter progressivement l'astringence pour obtenir une fixation homogène de la matière tannante dans toute l'épaisseur de la peau [22].

Les conditions dans la quelles s'effectuera le tannage au chrome respecteront ce principe mais elles devront également permettre une utilisation convenable du chrome mis en œuvre.

Pour l'obtention d'un cuir ayant les propriétés requises pour son utilisation il faut considérer quatre paramètres [12] :

- a) Qualité de Cr_2O_3 mise en œuvre
- b) Longueur du bain (concentration)
- c) Basicité
- d) Température

a- la qualité de Cr_2O_3 doit être telle que l'on obtient un cuir résistant à l'eau bouillante et possédant des propriétés convenable : plein, souplesse, finesse de fleur.

b- La longueur du bain n'a que d'influence sur l'astringence.

c- La basicité est le paramètre le plus important quant à la variation de l'astringence du bain de tannage.

d- La température favorise la fixation du chrome(Cr_2O_3) et contribue à une bonne utilisation du chrome (Cr_2O_3) mis en œuvre, la température peut atteindre à 35°C, 40°C, et 65°C. l'opération de tannage s'effectue sous agitation dans un foulon.

L'opération du tannage au chrome résulte de deux actions : pénétration et combinaison obtenue par augmentation progressive de l'astringence [24].

En pratique l'opération se déroule dans le bain de peau picklée avec du sel ou de la liqueur du chrome. Après un certain temps de rotation on entame la basification, généralement avec du formiate et du bicarbonate de sodium (dans notre cas on a utilisé le bicarbonate de sodium) [27].

On basifie pour libérer les charges du complexe ce qui favorise leurs liaisons avec les chaînes peptidiques du collagène. Après la basification on vérifie l'indice de rétraction (résistance de la peau à l'eau chaude 90°C pendant 1mn).

Les sels basiques du chrome représentent la famille des agents tannants les plus importantes. Selon la théorie des sels complexes de WERNER, on considère que le chrome à l'état d'oxydation (III) présente un nombre de coordination égal à +6. Ceci permet de prédire la formation de complexes hydroxylés poly-atomiques. L'action de tannage est alors expliquée par la taille moyenne de certains de ces complexes correspondant à l'espace inter-fibres du collagène, complexes diatomiques en particulier [27].

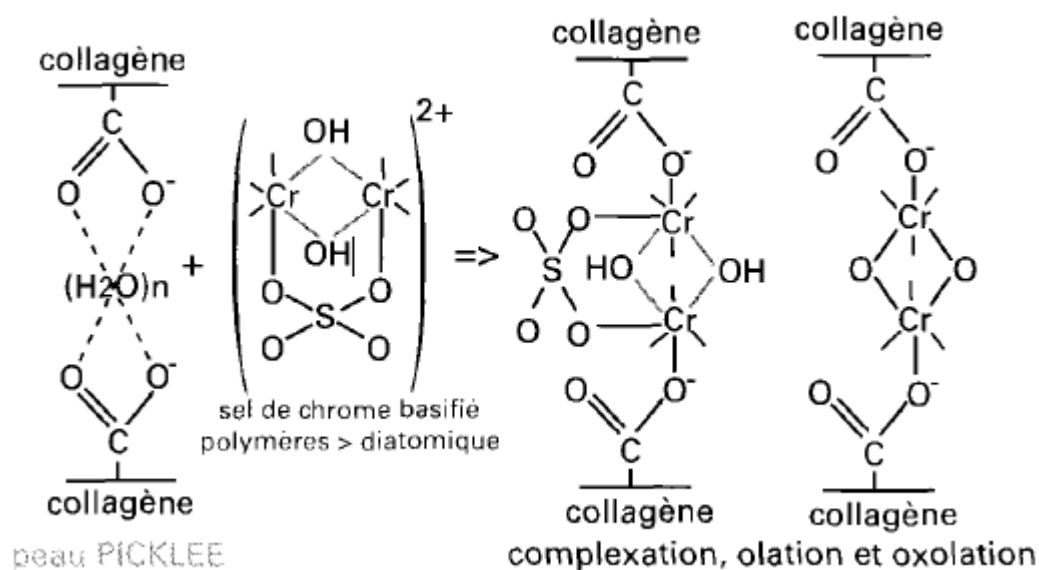


Figure n°4 : Schéma de la réaction de tannage au chrome, complexes diatomiques [27].

Chapitre IV : Partie expérimentale

Introduction

Une dépollution permet d'éliminer la pollution, parmi la dépollution des eaux rejetées de l'industrie de tannerie, on a les eaux de tannage, qui contiennent une quantité importante du chrome, qu'on peut la réutiliser, en lui associant une petite quantité de chrome dans le procédé de tannage.

Ce chapitre décrit le protocole expérimental des expériences réalisées : dosage de chrome, tannage au chrome, retannage et finissage du cuir, d'autre part les analyses physicomécaniques du cuir fini.

IV.2- Prélèvement des échantillons de cuir sur pickles et la solution de bain de tannage :

- ❖ Prélèvement des échantillons
- ❖ Procédure de picklage
- ❖ Le bain de tannage

Le prélèvement des échantillons est effectué au niveau de la production de la filiale tannerie mégisserie de Rouïba, les échantillons prélevés sont : la peau picklée d'ovin et le bain de tannage.

❖ Procédure de picklage :

Le picklage de la peau est fait, en mettent la peau dans l'eau froide 80% plus le sel, puis on laisse tourner pendant 10minute, en fin l'acide formique 0,5% et on laisse tourner 60 minutes.

❖ Le bain de tannage

Le bain de tannage est pris au niveau de la production, c'est le bain utilisé après tannage.

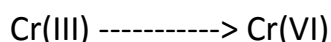
IV.3- Dosage du Chrome

Le dosage du chrome va nous permettre de déterminer la quantité de chrome présent dans le bain à utiliser pour les essais de tannage la méthode utilisée est la méthode chimique.

IV.3.1- Mode opératoire :

❖ Dans une bécher on met 10ml du bain de tannage de la concentration du chrome(III), plus 10ml d'acide perchloridrique (HClO_4), plus 5ml d'acide sulfurique (H_2SO_4), on travaille sous la hotte, puis on laisse chauffé dans la plaque chauffante jusqu'au changement de couleur, la solution verte deviendra jaune orangé (figure n°5 voir annexe n°1).

Réaction d'oxydation on aura :



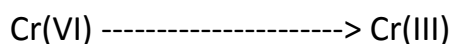
Dès qu'on voit le changement de couleur, passage de Cr^{+3} à Cr^{+6} on laisse refroidir sous la hotte jusqu'à ce que la vapeur finisse, puis on continue à refroidir à l'eau froide par un courant d'eau. Si le volume baisse on rajoute 5ml d'eau plus 10ml de KI à 10%, (figure n° :6 voir annexe n°1).

Titration :

❖ Dans une fiole de 1L, on met le thiosulfate de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), puis on complète avec l'eau distillée jusqu'au très jaugée.

❖ Dosage par thiosulfate 0,1N, en remplis jusqu'à zéro la burette, puis on fait le titrage jusqu'au changement de couleur, et la solution jaune orangé devient vert-bleu à l'état initiale, avec l'ajout d'une pointe d'amidon ensuite on note le volume. Le titrage est répété 3 fois et on tire la moyenne (figure n°7 voir annexe n°1).

Réaction de réduction du chrome(VI) en chrome(III):



Partie calcul:

Essai N°:1 ;

$V=11,1\text{ml}$ nous donne 27g/l de chrome (Cr_2O_3)

Essai N°:2 ;

$V=13,1\text{ml}$ nous donne 33 g/l de chrome (Cr_2O_3)

Essai N°:3 ;

$V=9,1\text{ml}$ nous donne 21 g/l de chrome (Cr_2O_3)

Résultat du dosage au chrome

$$[\text{Cr}] = \frac{27+33+21}{3} = 27\text{g/l, de chrome (Cr}_2\text{O}_3) \text{ dans le bain de rejet de tannage}$$

IV.4-Tannage au chrome des essais réalisé au laboratoire**IV.4.1.1- Protocole expérimentale :**

Pour la mise en œuvre de notre protocole expérimental sur les peaux, nous avons respecté les étapes de fabrication du cuir (le nappa), jusqu'au stade peau picklée (figure n° :8, 9 voir annexe n°1).

Après avoir pris 7échantillons de peau picklée, j'ai noté le poids de chaque échantillon à réaliser, les calculs sont effectués, pour réaliser la formule de tannage au chrome.

Dans la vaccaire, on met d'abord la peau picklée, le bain de tannage utilisé, le sel, puis le chrome, on ajoute l'antiseptique puis on laisse tourner pendant 6h. L'étape suivante est la basification, le produit utilisé est le bicarbonate de sodium le pH doit être à 3,9 – 4 (figure n° :10 voir annexe n°1), et enfin la vérification de l'indice de rétraction à 90°C pendant 1min.

Pour l'indice de rétraction avant de mettre la peau dans l'eau chaude on coupe un petit morceau et on dessine l'empreinte dans un papier blanc de préférence, ceux-ci va nous permettre de voir le rétrécissement de la peau (figure n° : 11 et 12 voir annexe n°1), si la peau s'est rétréci cela veut dire que l'indice n'est pas bon, la peau n'a pas supporté la température, il faut plus de temps de rotation et murissement, si l'indice de rétraction est bon la peau est essoré et dérayé, ce processus est répété pour tout les 6 essais, réalisé à fin d'obtention de cuir semi-fini en wet-bleu, (figure n° :13voir annexe n°1). Cependant le 7^{eme} essai qui est un essai semi- industriel, a été réalisé dans le foulon « tonneau rotatif » avec la même procédure.

Après tannage, la peau humide passe au dérayage humide pour fixer l'épaisseur voulue de la peau, pour réaliser le retannage de nappa vêtement l'épaisseur est 0,7 à 0,8mm (Figure n° :14 voir annexe n°1).

Pour le tannage des 7 échantillons les quantités sont comme suit :

Echantillons	Poids	Quantité de sel	Anti septique	Quantité de bain tannage	Quantité du chrome	Quantité de bicarbonate	Durée du murissement (temps/h)
N°1	210g	10%	0,2%	100%	-	1%	3h
N°2	235g	10%	0,2%	40%	1%	1%	3h
N°3	210g	10%	0,2%	50%	2%	1%	4h
N°4	310g	10%	0,2%	50%	1%	1%	4h
N°5	280g	10%	0,2%	80%	1,5%	1%	5h
N°6	385g	10%	0,2%	80%	2%	1%	6h
N°7 essai semi-industriel	4920g	10%	0,2%	80%	1,5%	1%	24h

Tableau IV.4.1- Produits et quantités utilisés lors du tannage au chrome

IV.4.2- Matérielles utilisées pour le tannage

Vaccaire : utilisée pour les essais au niveau de laboratoire (échantillon 1 à 6).

(Figure n° : 15 voir annexe n°2)

Foulon : utilisée pour les essais industriels, semi-industriels (échantillon n° 7).

(Figure n° :16 voir annexe n°2).

Balance : utilisée pour mesurer le poids des échantillons et les produits chimiques mis en œuvres (figure n°24 voir annexe n°2)

Plaque chauffante : utilisée pour vérifier l'indice de rétraction (figure n°25 voir annexe n°2)

IV.4.3- interprétation des résultats tannage au chrome :

Les expériences de tannage au chrome en utilisant des différentes quantités de bain de tannage et de concentration différentes du chrome, les résultats sont interprétés selon la vue d'œil, la couleur du wet-bleu, la pénétration du chrome à l'intérieur, vérification du pH et l'indice de rétraction.

Au cours de l'opération de tannage, le contrôle du pH, nous a confirmé le bon déroulement de toutes les opérations de tannage à savoir la basification et la vérification de l'indice de rétraction. Le pH est un paramètre très important du tannage, le pH influe sur la réactivité du collagène, et des variations associées au gonflement, rétrécissement de la peau.

Echantillon	Appréciation (couleur wet-bleu)	Vérification du pH	Indice de rétraction
N°1	Bleu gris	pH=4	I=0
N°2	Bleu	pH=4	I=0
N°3	Bleu	pH=4	I=0
N°4	Bleu gris	pH=4	I=0
N°5	Bleu	pH=4	I=0
N°6	Bleu	pH=4	I=0
N°7	Bleu	pH=4	I=0

Tableau IV.4.3- Interprétation des résultats tannage au chrome

Pour l'appréciation des échantillons : E1, E4, ont donné des résultats bleu gris, car il n'y avait pas une bonne pénétration du chrome, par rapport aux échantillons ; E 3, E2, E5, E6, E7 leurs résultats d'appréciation est bonne, le chrome a été bien pénétré.

La vérification du pH a donné de très bons résultats pour tous les échantillons pH=4, mais après un temps de murissement. La vérification de l'indice de rétraction à 90°C est bien réussie (I=0) pour l'ensemble des échantillons, cependant pour certains échantillons, ayant demandé plus de temps de rotation et murissement avant de vérifier à nouveau l'indice de rétraction (tableau IV.4.3).

Pour apprécier la qualité des échantillons il faut compléter le processus jusqu'au finissage.

Donc nous avons pesé les 7 échantillons wet-bleu, après les avoir dérayé à 0,7-0,8 d'épaisseur.

Echantillons N°	1	2	3	4	5	6	7
Poids (g)	92	100	70	110	67	75	2032

Tableau 5.1 – Poids des échantillons après dérayage

IV.5- Retannage et finissage

IV.5.1- Retannage

IV.5.1.1- protocole expérimentale :

La matière première wet-bleu, sur la quelle nous avons appliqué le protocole expérimentale pour le retannage, selon le mode opératoire pour nappa vêtement.

Après essorage et dérayage des échantillons, j'ai pris à nouveau le poids de chaque échantillon dérayés qui va nous permettre d'effectuer le calcul, et déterminer les quantités des produits à être mis en œuvre dans la formule de fabrication (Tableau 5.1).

La première étape de retannage est le remouillage ou bien dégraissage, qui nous permettent de dégraisser et laver les échantillons après séchage, en utilisant l'eau à 40°C, plus un agent mouillant, la rotation est de 60minutes. Vider et rincer cette opération est effectué pour tous les 7 échantillons.

La deuxième étape est la Neutralisation dans cette étape on utilise l'eau à 35°C, formiate de soude, et on laisse tourner pendant 45minutes, puis on ajoute le bicarbonate de soude rotation pendant 60minutes, à la fin de cette étape on contrôle le pH, le pH augmente à (pH=5,8-6), puis on contrôle le VBC(vert de bromocrésol) pour chaque échantillon, le contrôle de VBC est effectué en coupant un petit morceau de notre échantillon, en mettant un peu de produit dans la tranche coupée pour voir si la couleur est bleu, ce qui veut dire que la neutralisation est bonne, on passe donc à l'autre étape (figure n° :17 voir annexe2). Vider et rincer, Cette étape est effectuée pour tous les échantillons.

La troisième étape est le retannage, en utilisant l'eau à 40°C, plus le résine de retannage, et on laisse tourner pendant 30 minutes, on ajoute le tannin végétal (quebracho) et on laisse tourner pendant 60minutes, vider seulement. Cette opération est réalisée pour tous les échantillons.

La quatrième étape est la teinture en utilisant l'eau froide plus l'ammoniaque et on laisse tourner pendant 10 minutes puis on ajoute le colorant en poudre. Ce pendant les colorants sont tous différents pour chaque échantillon (figure n° :18 et 19 voir annexe2). Pour les différents colorants (voir tableau IV.5.1.A).

La dernière étape de notre processus de retannage est la nourriture, qui est effectué en utilisant l'eau à 65°C, plus l'huile de nourriture et enfin l'ajout de l'acide formique pour bien fixer la teinture et la nourriture, le pH final de processus de retannage est environ 3,5. Pour les différents quantités et produits utilisés voir tableau suivant :

Les étapes	Produits	Quantité	Température	Rotation (min)	échantillon
Remouillage	Eau	150%	40°C	60	Pour tous les échantillons
	Mouillant	0,5%			
Neutralisation	Eau	150%	35°C		Tous les échantillons pH=5,8-6 VBC Bleu
	Formiate de soude	1%		45	
	Bicarbonate de soude	0,5%		30x2	
Retannage	Eau	100%	40°C	30	Pour tous les échantillons
	Résine de retannage	1,5%			
	Québracho	1%		60	
Teinture	Eau froide	30%		10	Pour tous les échantillons
	ammoniaque	1%			
	Colorant :			30	
	Bordeaux	3%			Echantillon 1
	Acide Fast Brown	3%			Echantillon 2
	Rouge vif	2,5%			Echantillon 3
	Vert brillant	3%			Echantillon 4
	Jaune	2,5%			Echantillon 5
	Orange	2,5%			Echantillon 6
	Brun foncé + noir essai semi-industrielle	3% + 0,5%			Echantillon 7
Nourriture	Eau	100%	65°C	60	Pour les 7 échantillons
	Huile de nourriture	7%			
	Acide formique	1%		15x2	

Tableau IV.5.1.A : Produits et quantités utilisés pour le retannage

Après avoir effectué toutes les étapes de retannage les échantillons sont séchées dans un séchoir aérien, après séchage on passe au foulonnage à sec pour permettre d'assouplir la peau, l'étape à une durée de rotation d'environ 60minutes. Après on fait un cadrage pour étirer la peau et gagner la surface, en suite l'échantillonnage ou les bordures de la peau sont éliminés pour faciliter le passage ultérieur dans les machines de finissage, le processus est le même pour tous les échantillons. Cependant pour l'échantillon effectué à l'échelle semi-industrielle, après séchage de l'échantillon on passe au palissonage, avant de passer au foulonnage à sec.

IV.5.2- Finissage :

L'objectif de l'étape de finissage est de pouvoir améliorer l'apparence du cuir (la couleur et la brillance) et faire disparaître les défauts apparents. Le finissage est effectué après l'étape de cadrage, et il englobe : la pigmentation, fixation, satinage.

IV.5.2.1- Pigmentation, fixation et satinage

IV.5.2.1.1 Pigmentation :

L'application d'une couche de pigment à pour objectif d'apporter une couleur et de couvrir les défauts apparents de la peau, et corser la coloration de la teinture.

La pigmentation est composée de pigment, de résine souple acrylique, une résine uréthane, la cire, la caséine pour donner la brillance de la peau en ajout le pénétrateur pour permettre à la solution de pénétrer à l'intérieur, plus l'eau pour compléter la solution. L'application de pigmentation est effectuée à l'aide d'un pistolet, on fait 2 à 3 couches de pigmentation selon la couverture.

Pigmentation pour l'échantillon 1 : Dans un récipient on pèse 10g de pigment rubis, 5g de pigment bordeaux ,1g de pigment bleu, 10g de résine acrylique, 10g de résine compacte(A.820), 15g de résine uréthane, 3g de cire, 3g de caséine, 1g de pénétrateur, et on complète avec l'eau jusqu'à 100g. Et on mélange tous les produits pour bien homogénéiser la solution.

Pigmentation de l'échantillon 2 : Dans un récipient on pèse 90g de pigment jaune, 40g de pigment brun, 15g de pigment noire, 10g de colorant brun eukasolar foncé, 100g de résine compacte (A.821), 150g de résine dure uréthane, 200g de résine souple acrylique, 30g de cire, 30g de caséine, 10g de pénétrateur, et on complète avec 1kg d'eau. Ensuite on mélange tous les produits pour bien homogénéiser la solution.

Pigmentation de l'échantillon 3 : on prépare une solution avec : 15g de pigment rouge, 10g de résine compacte (A.820), 15g de résine uréthane, 3g de cire, 3g de caséine, 1g de pénétrateur, on complète avec l'eau jusqu'à 100g. Et on mélange tous les produits pour bien homogénéiser la solution.

Pigmentation de l'échantillon 4 : on prépare une solution avec : 10g de pigment bleu, 5g de pigment jaune, 10g de résine compacte (A.820), 15g de résine uréthane, 3g de cire, 3g de caséine, 1g de pénétrateur, et on complète avec l'eau jusqu'à 100g. Et on mélange tous les produits pour bien homogénéiser la solution.

Pigmentation pour l'échantillon 5, 6 : On pèse 15g de pigment jaune, 2,5g de pigment brun, 10g de résine acrylique, 10g de résine compacte (A.820), 15g de résine uréthane, 3g de cire, 3g de caséine, 1g de pénétrateur, et on complète avec l'eau jusqu'à 100g. Ensuite on mélange tous les produits pour bien homogénéiser la solution.

Pour la pigmentation des échantillons 5 et 6 sont le même, mais la fixation de l'échantillon 6 est différente.

Pigmentation de l'échantillon 7 : on prépare la solution avec : 10g de pigment brun, 5g de pigment noir, 2,5g de pigment blanc, 10g de résine compacte (A.820), 15g de résine uréthane, 3g de cire, 3g de caséine, 1g de pénétrateur, et on complète avec l'eau jusqu'à 100g. Et on mélange tous les produits pour bien homogénéiser la solution.

IV.5.2.1.2- fixation :

Pour la fixation on utilise une laque colorée pour des fixations colorée, et laque incolore pour des fixations incolore. La solution de fixation est composée de laque, plus l'eau et un modificateur de touche, et on passe au satinage.

- Fixation pour les échantillons 1, 2, 3, 4 et 5 : on prépare une solution en mettant 50g de laque incolore, 50g d'eau, plus 2,5g de toucher(5230).la solution doit être bien mélangée et homogénéisée.
- Fixation de les échantillons 6,7 : on prend 50g de laque incolore, 2,5g de colorant brun eukasolar (2RG), 2,5g de modificateur de toucher (5230), plus 45 d'eau. Ensuite la solution est bien mélangée et homogénéisée pour être utilisée.

IV.5.2.1.3- Satinage :

Le satinage est l'étape qui se suit après fixation et séchage, on fait satinage dans une machine nommé finiflex avec des paramètres tels que la pression à 60bar et la température à 80°C, cette opération permet au cuir fini d'améliorer son aspect esthétique à travers : le toucher, la brillance, la vivacité de la teinture et la correction des défauts. (Figure n°20, 21 voir annexe 2).

IV.5.3- Résultats obtenus pour le retannage et finissage

Au cours de l'opération de retannage le contrôle de pH= 5,8 et le VBC (vert de bromocrésol), nous a confirmé le bon déroulement de l'opération de la neutralisation, et la tranche de la teinture a été complète, même le pH final de la fixation été dans la norme de la formule de fabrication.

Les appréciations au toucher des 7 échantillons sont acceptables pour l'ensemble des essais, voir tableau suivante :

Echantillons N° :	1	2	3	4	5	6	7
Toucher	Moyennement souple, un peu plein	Souple et creuse	Très Souple Moyennement plein	Un peu souple, plein	Très, très souple	Très, très souple, très plein	Très souple Très plein

Tableau IV.5.3 : Interprétation des résultats du cuir fini

IV.5.3.1- Interprétation des résultats :

Pour les résultats obtenus du cuir fini sont tous différents pour les 7 échantillons, comme on peut voir dans le tableau IV.5.3.

IV.6 -Influence de la quantité du chrome sur le tannage avec le bain de chrome :

L'influence de la quantité du chrome et le bain de tannage, dans le processus de tannage, des expériences réalisées est remarquable, en appréciant la couleur des échantillons wet-bleu. (Voir tableau IV.4.2)

IV.7- Influence de la concentration du chrome sur le retannage et finissage :

L'influence de la concentration du chrome sur les retannage et finissage, des expériences réalisées est remarquable en appréciant : le toucher, la souplesse, la brillance, la vivacité de la teinture, et la résistance mécanique du cuir fini.

IV.8- Les Analyses physicomécaniques

IV.8.1- Essai physico mécanique détermination de la résistance de cuir pour la traction sur éprouvette à entaille centrale

IV.8.1.1- Le protocole expérimental s'est effectué selon le mode opératoire pour nappa vêtement.

Pour une bonne appréciation et estimation de la qualité du notre cuir réalisé avec différentes concentrations de chrome dans le tannage, des paramètres d'évaluation du cuir ont porté l'essentiellement sur les propriétés physicomécanique telles que : la résistance à la traction, la résistance à l'allongement, et la résistance à la déchirure.

- ✓ La résistance à la traction (DaN/mm^2) : est la force à la quelle, il ya rupture du cuir
- ✓ La résistance à l'allongement (%) : exprime l'allongement du cuir.
- ✓ La résistance à la déchirure (DaN/mm^2) : c'est une résistance amorcée du cuir, dépend de la résistance à la traction.

Le mode opératoire de test physicomécanique pour la traction est la même pour la déchirure, cependant les éprouvettes qui diffère.

IV.8.1.2-Object et domaine d'application :

La présente norme spécifie une méthode de détermination da la résistance à la traction de tous types de cuir. Cette méthode s'applique à tous types de cuir, à tous le stade de formulation mais plus particulièrement aux cuirs pour dessus de chaussure, aux cuirs pour ganterie, aux cuirs pour vêtements et coiffures, aux cuirs industrielles et aux cuirs à équipement [29].

IV.8.1.3-Principe :

L'essai consiste au déchirement d'une éprouvette de cuir dans le quelle une incision ou une entaille de forme prescrite a été pratiquée, à l'aide d'un dynamomètre enregistrent la force appliquée est à noté :

- La valeur de la force de traction au moment ou le cuir commence à se déchirer ;

IV.8.1.4 –Appareillage :

IV.8.1.4.1 - Emporte pièce, pour le découpage de l'éprouvette représenté sur la figure N°22

IV.8.1.4.2- Machine d'essai de traction ayant une vitesse constante de séparation des mâchoires de 100 plus ou moins 20mm/min permettent la lecture des résultats dans la partie de l'échelle qu'un calibrage a démontrée comme étant précise à 1% près.

IV.8.1.5- Mode opératoire :

Régler l'appareil de façon à mettre en contact les bouts recourbés des crochets, port-éprouvette. Ajuster l'éprouvette les bouts recourbés, de façon que ceux-ci passent à travers l'entaille et soient perpendiculaires aux grands cotés de l'entaille. Appliquer fermement l'éprouvette sur le porte-éprouvette [29].

Faire fonctionner l'appareil jusqu'à ce que l'éprouvette soit déchirée, et enregistrer la plus haute valeur atteinte par la force de traction durant l'essai.

IV.8.1.6- Eprouvette pour la traction :

Découper une éprouvette rectangulaire de 90mm de longueur et 20mm de largeur, dans laquelle une entaille de forme et de dimensions à celle de la figure (22) est pratiquée, de préférence à l'aide d'un emporte pièce découpent simultanément l'entaille et l'éprouvette. Conditionner l'éprouvette conformément à la méthode « préparation et conditionnement des éprouvettes » et mesurer son épaisseur selon la méthode « détermination d'épaisseur d'un cuir.

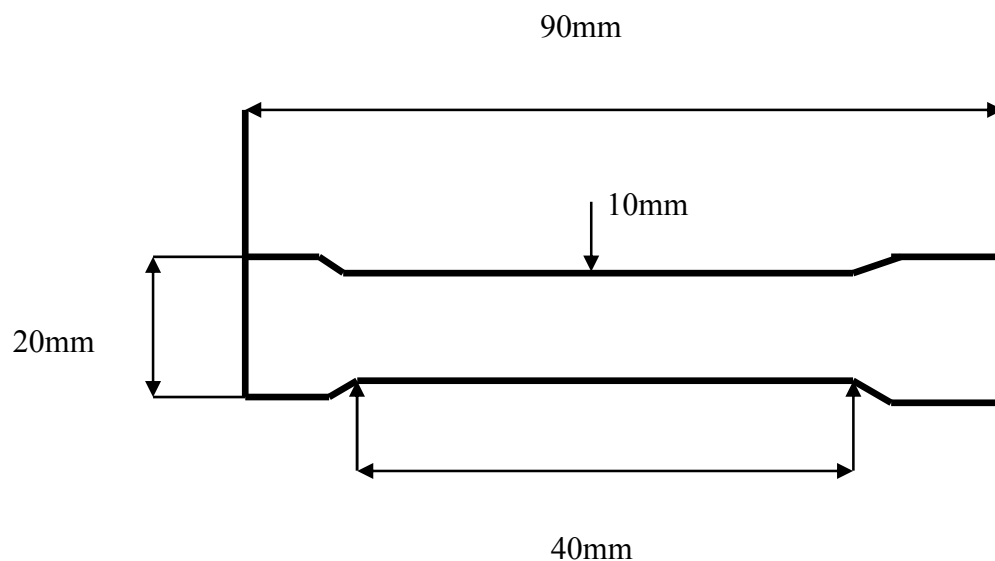


Figure N° 22: Eprouvette de la traction

IV.8.1.7 - Résultats des essais de traction des expériences réalisés sont présentés dans le tableau suivant :

Echantillon N°	Epaisseur	Largeur	Surface	Force à la rupture maximale	Allongement à la rupture	Resistance à la rupture
	mm	mm	mm ²	DaN	%	DaN/mm ²
1	0,8	9,93	7,94	4,03	75,40	1,96
2	0,65	9,56	6,21	5,50	86,06	0,88
3	0,6	9,47	5,68	12	97,45	2,20
4	0,65	9,99	6,49	7,13	48,47	1,09
5	0,65	10,3	5,66	15,58	86,8	2,44
6	0,65	9,43	5,18	4,41	72,90	2,27
7	0,80	10,40	8,32	23,71	92,39	2,84

Tableau IV.8.1.7 : Traction et allongement

IV.8.2- Essai physico mécanique détermination de la résistance du cuir pour la déchirure sur éprouvette à entaille centrale :

IV.8.2.1-Object et domaine d'application :

La présente norme spécifie une méthode de détermination de la résistance à la traction de tous types de cuir. Cette méthode s'applique à tous types de cuir, à tous les stades de formulation mais plus particulièrement aux cuirs pour dessus de chaussure, aux cuirs pour ganterie, aux cuirs pour vêtements, aux cuirs industriels et aux cuirs à équipement [29].

IV.8.2.2-Principe :

L'essai consiste au déchirement d'une éprouvette de cuir dans laquelle une incision ou une entaille de forme prescrite a été pratiquée, à l'aide d'un dynamomètre enregistrant la force appliquée est à noter:

- ❖ La valeur de la force de traction au moment où le cuir commence à se déchirer ;

IV.8.2.3- Appareillage :

IV.8.2.3- Emporte pièce, pour le découpage de l'éprouvette représenté sur la figure N°23

IV.8.2.4 - Machine d'essai de traction ayant une vitesse constante de séparation des mâchoires de 100 plus ou moins 20mm/min permettant la lecture des résultats dans la partie de l'échelle qu'un calibrage a démontré comme étant précise à 1% près.

IV.8.2.5- Mode opératoire :

Régler l'appareil de façon à mettre en contact les bouts recourbés des crochets, port-éprouvette. Ajuster l'éprouvette les bouts recourbés, de façon que ceux-ci passent à travers l'entaille et soient perpendiculaires aux grands cotés de l'entaille. Appliquer fermement l'éprouvette sur le porte-éprouvette [29].

Faire fonctionner l'appareil jusqu'à ce que l'éprouvette soit déchirée, et enregistre la plus haute valeur atteinte par la force de traction durant l'essai.

Noter la force enregistrée, en DaN comme étant la force de déchirement de l'éprouvette, noter l'épaisseur de l'éprouvette comme elle est spécifiée dans la norme (NE16-013) [29].

IV.8.2.6- Epreuve pour la déchirure:

Découper une éprouvette rectangulaire de 100mm de longueur et 30mm de largeur, dans laquelle une entaille de forme et de dimensions à celle de la figure(23) est pratiquée, de préférence à l'aide d'un emporte pièce découpant simultanément l'entaille et l'éprouvette. Conditionner l'éprouvette conformément à la méthode « préparation et conditionnement des éprouvette » et mesurer son épaisseur selon la méthode « détermination d'épaisseur d'un cuir ».

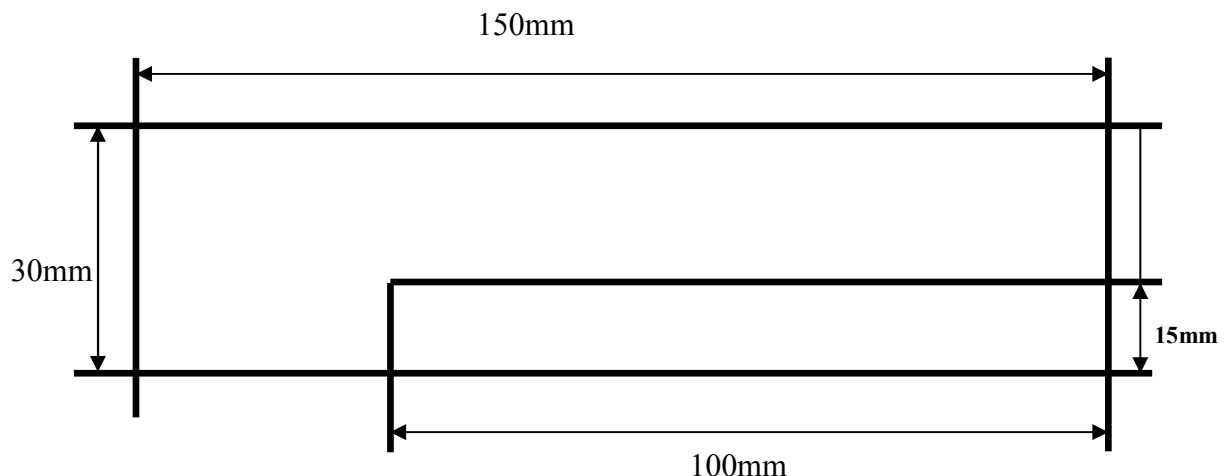


Figure N° 23: Epreuve de la déchirure amorcé

IV.8.2.7 -Résultats des essais de la déchirure des expériences réalisés sont :

Echantillon N°	épaisseur	Force à la rupture maximale	Resistance à la rupture
	mm	DaN	DaN/mm ²
1	0,7	2,00	2,85
2	0,7	2,28	3,25
3	0,6	2,32	3,86
4	0,75	2,13	2,84
5	0,65	2,32	3,94
6	0,65	2,17	3,34
7	0,9	2,80	3,11

Tableau IV.8.2.7 : Déchirure amorcé

IV.9- Interprétation des résultats des propriétés physico mécaniques des échantillons

IV.9.1-Test de la résistance à la traction, comparaison des résultats donnés avec la norme :

Echantillons N°	Epaisseur (mm)	Norme	appréciation	Force à la Rupture maximale (DaN)	Appréciation
1	0,8	0,7-0,8	Bien	4,03	Bien
2	0,65	0,7-0,8	Très bien	5,50	Bien
3	0,6	0,7-0,8	Moyen	12,53	Très bien
4	0,65	0,7-0,8	Très bien	7,13	Bien
5	0,65	0,7-0,8	Très bien	15,58	Très Bien
6	0,65	0,7-0,8	Très bien	4,41	Bien
7	0,80	0,7-0,8	Très bien	23,71	Très bien

Tableau IV.9.1.a : Epaisseur (mm) et force à la Rupture maximale (DaN)

Les tests de la force à la rupture maximale ont donné des résultats très appréciables pour les échantillons : E1, E2, E3, E4, E6, et pour l'échantillon E5 et E7, les résultats sont très bien.

Pour la mesure de l'épaisseur des 7 échantillons, les résultats donnés sont très bien à part l'échantillon 3 qui a donné une valeur moyenne.

IV.9.1.b- Tableau de comparaison pour les résultats de la résistance à la traction et résistance à l'allongement.

Echantillons N°	Résistance à la traction	Norme	Appréciation	Allongement à la rupture	Norme	Appréciation
1	1,96	2	Mauvais	75,40	30-60	Très bien
2	0,88	2	Mauvais	86,06	30-60	Très bien
3	2,20	2	Très bien	97,45	30-60	Très bien
4	1,09	2	Mauvais	48,47	30-60	Bien
5	2,44	2	Très bien	86,8	30-60	Très bien
6	2,27	2	Très bien	72,90	30-60	Très bien
7	2,84	1,5	Très bien	92,39	30-60	Très bien

Tableau IV.9.1.b : Résistance à la traction (DaN/mm²) et Résistance à l'allongement (%)

Les tests de la résistance à la traction, pour l'échantillon 1, 2 et 4 ont donné de mauvais résultats et seul les échantillons 3, 5, 6 et 7, qui ont donné de très bons résultats. Les tests de la résistance à l'allongement ont donné des résultats très appréciables pour l'ensemble de tous les échantillons.

IV.9.2- Test de la résistance à la déchirure, comparaison des résultats donnés avec la norme.

Echantillon N°	Epaisseur (mm)	Norme	Appréciation	Force à la rupture maximale(DaN)	Appréciation
1	0,7	0,7-0,8	Bien	2,00	Bien
2	0,7	0,7-0,8	Bien	2,28	Bien
3	0,6	0,7-0,8	Bien	1,84	Bien
4	0,75	0,7-0,8	Bien	2,13	Bien
5	0,65	0,7-0,8	Bien	2,32	Bien
6	0,65	0,7-0,8	Bien	2,17	Bien
7	0,9	0,7-0,8	Bien	2,80	Très bien

Tableau IV.9.2.a : Resistance de la force à la rupture maximale (DaN), et de l'épaisseur (mm) pour la déchirure

La force à la rupture maximale des échantillons 1, 2, 3, 4,5 et 6 a donné des bons résultats pour l'appréciation, et pour l'échantillon 7 semi-industrielle le résultat de la force de rupture maximale est très bien.

La mesure de l'épaisseur pour tous les échantillons a donné de bons résultats pour en les comparant avec la norme.

IV.9.2.b- Test de la résistance à la déchirure (DaN/mm²) comparaison des résultats avec la norme

Echantillon N°	Résistance à la déchirure DaN/mm ²	Norme	Appréciation
1	2,85	2,5	Très bien
2	3,25	2,5	Très bien
3	2,32	2,5	Moyen
4	2,84	2,5	Très bien
5	3,94	2,5	Très bien
6	3,34	2,5	Très bien
7	3,11	1,5	Très bien

Tableau IV.9.2.b : Resistance à la déchirure (DaN/mm²)

Les tests de la résistance à la déchirure, ont donné des résultats appréciables pour l'ensemble des échantillons.

Conclusion

Dans l'ensemble des résultats obtenus durant le processus de : tannage, retannage et finissage, des échantillons : E2, E3, E5, E6, E7 sont satisfaisants, le chrome a été bien fixé et la couleur du wet-bleu est très bien, mais pour les échantillons : E1, E4 les résultats sont moyens, la couleur du wet-bleu est bleu gris. Pour le finissage tous les échantillons présentent un bon aspect. Pour les tests physicomécanique réalisés des échantillons: E1, E2, E3, E4, E5, E6, E7, les résultats sont conformes aux normes, ce qui exprime une bonne pénétration de nos produits chimiques utilisés dans le processus de fabrication selon le procédé de nappa vêtement/ovin.

Conclusion générale

Conclusion générale

Le but de ce travail est l'élaboration de procédé de tannage au chrome avec l'utilisation du bain usé après tannage, et la quantité du chrome réduite (de 1 à 2%), en utilisant la même formule de tannage au chrome de la tannerie mégisserie de Rouïba. Ce qui contribue aussi à la dépollution, pour le bien de l'écosystème.

Dans cette étude nous avons abordé le problème de la pollution, dans l'industrie de tannerie mégisserie de Rouïba. Le bain rejeté après tannage contient une quantité importante de chrome qui peut être récupérée en vue d'une revalorisation du bain par l'ajout d'une quantité du chrome jusqu'à une concentration (1 à 2%).

Les différents résultats obtenus pendant le procédé de tannage au chrome nous ont permis de constater que l'ensemble des paramètres sont dans les normes, le cuir tanné à l'état wet-bleu pour ces échantillons montre un bon aspect de couleur bleu, par contre les échantillons négatifs (mauvais résultat) ont la couleur du wet-bleu bleu gris et un aspect médiocre. Dans le cas de finissage les résultats obtenus présentent une belle texture, une haute flexibilité dotant le cuir d'une souplesse espérée avec un toucher agréable.

Une application semi-industrielle avec (3) pièces a été réalisé (échantillon7), en utilisant le même pourcentage élaboré pour l'échantillon5, et les résultats obtenus sont satisfaisants.

Nous avons obtenu des résultats satisfaisants pour les tests physicomécaniques des échantillons réalisés avec une quantité réduite de chrome et un bain réutilisé du tannage au chrome, cela nous explique que malgré la réduction de la concentration du chrome dans le procédé de tannage on obtient des résultats conformes aux normes.

Nous pouvons juger que notre projet de réduction de la consommation de chrome en utilisant le bain usé de tannage peut être applicable à l'échelle industrielle.

En perspective, il est intéressant d'initier une culture de revalorisation des bains usés afin de réduire la consommation du chrome, pour le bien de l'écosystème, et de l'économie de l'entreprise ainsi qu'environnemental.

Références Bibliographiques

- [1]- Messeki Djamila. Les sulfures dans les effluents de tannerie une analyse d'introduction et des rejets propriétés physicomécanique et chimie de cuirs ovins produits.
- [2] -Bounkar Amine; Boulaouad Louiza; Abel Wahab. 2015 ;Pg (3, 4, 5, 6).
- [3] -Sidi –Ali Benamane. Récupération du chrome des rejets de bain de tannage par voie électrochimique.2011
- [4]-Amel Benhadji. Elimination du chrome des boues industrielles par voie électrochimique mémoire de magister, 2008.
- [5] -M^{me} Bacha Née Begriche Djoucher. Elaboration de membranes d'affinité pour la récupération du chrome hexavalent 2011.
- [6]- Iklass Marzouk Trif. Etude de l'élimination du chrome(VI) par adsorption sur l'alumine activée et par dialyse ionique croisée. 2012
- [7] - Thorstensen T.C. Practical leather technology, 4^{me} edition, Krieger publishing company, Florida 1993.
- [8] -Valérie Desjardin. Réduction du chrome (VI) par la souche streptomyces thermocarboxydus NH50 isolée à partir d'un sol pollué. 2002
- [9]- Drissa Samaké. Traitement des eaux usées de tannerie à l'aide de matériaux à base d'argile. Joseph- Fourier- Grenoble, I 2008.
- [10]- journal officiel de la République Algérienne Démocratique et populaire, N°24 avril 2016.
- [11]- I.N.E.I.S. fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques 2005.
- [12]-Benyoucef Benyahia. Projet d'une Mégisserie de 3000 peaux par jour avec minimisation d'utilisation des substances tannantes. 1995
- [13]-Aksas Shamouche. Etude de l'incinération des produits chromés de l'industrie de cuir de la tannerie mégisserie de Rouïba. 2007
- [14]- Liliane Jean. Mobilisation du Chrome et du Nickel à partir de sols contaminés, en présence de complexants : Transfert et accumulation de ces métaux chez Datura innoxia. 2007
- [15]-J.F. Chifou l'eau, le chrome en milieu marin, I.F.R.E. MER n°8, France 1994.
- [16]-Boura .LE. Nocivité des produits chimiques utilisés en tannerie-mégisserie, T.C. lyon 1994.
- [17]-Cotton .F.A. Wilkison .G. Advanced inorganic chemistry. 5^{me} édition, 1988.
- [18]- INERIS. Fiche de données toxicologiques et environnement des substances chimique, chrome et ses dérivées. Mis à jour février 2015.

[19]-Jacques et Déméter ; Valentine et Maxime. Ité du cuir- la fabrication : bonne pratique et de l'élevage à la tannerie.

[20] -Méthode artisanales de tannage. Edition 8 de F.A.O. animal production and Heath séries. Editor Food et agriculture Org.1978; p256

[21]-Julien-R. Durande Ayme. Tannage Végétal les tanins synthétiques. Centre technique du cuir.1980

[22]- Caroline SIMON. Copolymères à base de tannins et déchets lignocellulosiques avec des matériaux synthétiques en substitution des sels de chrome pour applications en flexibilité, 2002.

[23]- Etude des rejets des substances dangereuses dans l'eau (RSDE), secteur de tannerie et de la mégisserie française. N° convention Adour Garonne : 130 69 0001. France 2003 à 2007

Ministère en charge de l'environnement.

[24]- Rapport de stage pratique TAMEG réalisé par : Boucha Kour, Hadjaz Zohra ; Kameche Karima. 2007

[25]-R. Desjardins le traitement des eaux école polytechnique, Montréal 1997.

[26]- Karima Achelhi. Organo-spalites et nano composites zircone hydrox- apatite pour le piégeage des matériaux 2012.

[27]- Laure Saldinari ; Lucien Dutel ; Christian Perre. Tannage au chrome des peaux humides en CO₂ dense sous pression. Rapport scientifique 1999.

[28]- Article sur la pollution industrielle.les causes de la pollution industrielle ;

[29]- Institut Algérienne de Normalisation et de propriété industrielle. Commission de Normalisation des industries Manufacturent. NE.16-009-1985

[30]- journal officiel de la République Algérienne Démocratique et populaire ; N°96 du 01-12-1972. Ordonnance N° 72-41 du 3octobre 1972 modifiant la Dénomination de la Société National des Tannerie Algérienne (TAL), en Société National des Industrie des peaux et cuirs (SOPNIPEC).

[31]- Shivas. S.A. « The environmental effects of chromium in Tannery effluents ». Jacla 73.N°8370-377.1978

[32]- Abdelli Nassima née Tazerouti. Traitement des effluents liquides de l'industrie du cuir par adsorbant produits de la lignine sulfatée.2012

Sites internet

https://fr.wikipedia.org/wiki/Pollution_industrielle

<http://blog.jacquesdemeter.fr/comment-fabriquer-du-cuir/>

Annexe 1

Formule de tannage au chrome de la tannerie mégisserie de Rouïba.

Opérations	Quantité	Temps	Contrôle
1- Rinçage			
Eau à 35°C	300% P.T	Tourner 30min	-
Dégraissant	0 ,1% P.T		
Vider et rincer max jusqu'à obtention d'une eau			
2- Déchaulage - Confitage			
1 ^{er} Déchaulage			
Eau à 35°C	200% P.T	Tourner 30min	-
Dégraissant	0,1% P.T		
Sulfate d'ammonium	1,5% P.T		
Vider et			
2 ^{ème} Déchaulage			
Eau à 35°C	200% P.T	Tourner 45min	pH=8,5
Dégraissant	0,1% P.T		φφ : incolore
Sulfate d'ammonium	1,5% P.T		
Confit	0,5% P.T	Tourner 60min	Proche d'air
Vider et			
3- Dégraissant			
Eau à 35°C	100% P.T	Tourner 90min	
Dégraissant	2% P.T		
Vider et rincer max jusqu'à obtention d'une eau			
4- Picklage-tannage- basification			
Picklage			
Eau froide	80% P.T	Tourner 10min	Contrôler le °Be=7
Sel	10% P.T		
Acide formique	0,5% P.T	Tourner 2x30min	
Acide sulfurique	0,5% P.T	Tourner 3x40min	Contrôler le pH=3,2
tannage			
Sel du chrome (33Sh)	3% P.T	Tourner 60min	
Sel du chrome (33Sh)	3% P.T	Tourner 240min	
SANIPROT LL-T	0,1% P.T	Tourner 30min	
Basification			
Formiate de soude	0,5% P.T	Tourner 2x30min	Contrôler le pH=3,8-4
Bicarbonate de soude	1% P.T	Tourner 3x45min	Indice de rétraction à T≥90°C

Tableau: IV.1.1- Formule de tannage au chrome « Ovin » production.

**Formule de la production de la tannerie mégisserie de Rouïba,
retannage pour le nappa vêtement/ ovin.**

**Peaux essorées, dérayée : 0,7-0,8mm
Poids moyenne = 800g/pièce**

	Produits	Quantité	Température	Rotation	Contrôle
Remouillage	Eau	150%	40°C	60min	-
	Mouillant	0,5%			
Vider et rincer					
Neutralisation	Eau	150%	35°C	45min	pH=5,8-6 VBC Bleu
	Formiate de soude				
	Bicarbonate de soude			30min x 2	
Vider et rincer					
Retannage	Eau	100%	40%	30min	-
	Résine de retannage	1,5%			
	Quebracho	1%		60min	
Vider					
Teinture	Eau froid	30%			Vérifier la tranche
	Ammoniaque	1%		10min	
	Colorant :	2.,5%		30min	
Vider					
Nourriture	Eau	100%	65°C	60min	Voir épuisement
	Huile de nourriture	6%			
	Acide formique	1%		15minx2	
Vider et rincer					
Sur teinture	Eau	150%	65°C	10min	Voir épuisement pH=3,9
	Acide formique	0,5%			
	Colorant :	1%		30min	
	Acide formique	0,5%		20min	

Tableau IV.1.2 : Formule de retannage « nappa ovin » production

Dosage de chrome réaction d'oxydation de Chrome trivalent vers Chrome hexavalent la solution verte devient jaune orangé, la manipulation est effectuée sous la hotte, pendant la réaction d'oxydation sous l'effet de la température la solution diminue (figure n°3) nous montre cela, après refroidissement puisque on laisse sous la hotte jusqu'à ce que toute la vapeur disparaisse, l'ajout d'eau et de KI est montré dans la (figure n°4). Dans la (figure n°5) on remarque, le changement de couleur de la solution jaune orangé qui est devenu verte à l'état initial du chrome trivalent.



Figure n°5 : Chrome trivalent vers chrome hexavalent



Figure n°6 : Refroidissement
+ H_2O + KI

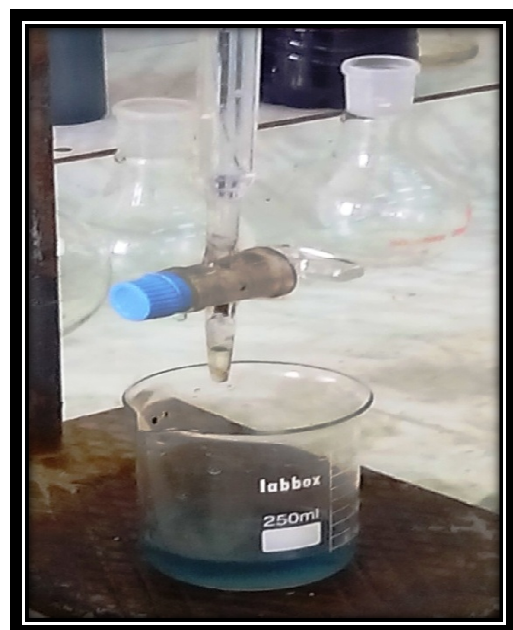


Figure n°7 : Chrome hexavalent vers Chrome trivalent



Figure n°8 : La peau picklée pour les essais de laboratoire



Figure n°9: La peau picklée pour l'essai semi-industrielle



Figure n°10 : Contrôle du pH lors du tannage pH=4

La vérification de l'indice de rétraction l'eau à 90°C pendant une minute, si la peau ne supporte pas la température élevée elle se rétrécit ce qui veut dire que l'indice est mauvais, on vérifie le pH s'il est bon donc il faut plus de temps de rotation pour le mûrissement de la peau, de l'autre côté on voit que la peau n'a pas rétréci après l'eau chaude, ce qui implique que l'indice de rétraction est bon.



Figure n°11 : L'indice de rétraction n'est pas bon

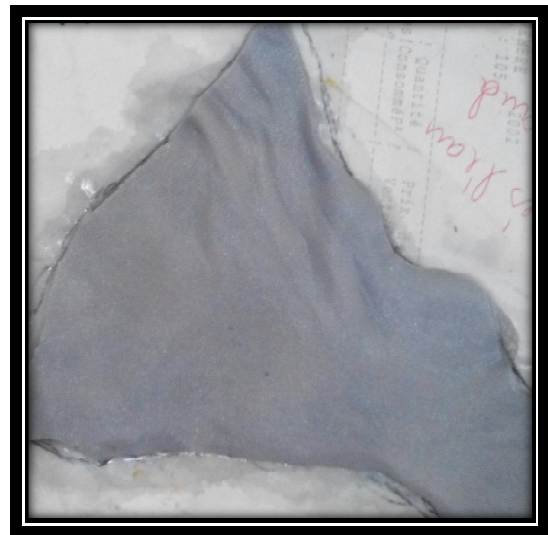


Figure n°12 : L'indice de rétraction est bon

Après tannage, la peau tannée passe au dérayage humide pour fixer l'épaisseur voulue de la peau, pour le nappa vêtement l'épaisseur est 0,7 à 0,8mm, avant de passer au retannage.



Figure n°13 : Cuir semi-fini (wet-bleu) ;



Figure n° :14 : Echantillons humide dérayé

Annexe 2



Figure n°15 : Foulon rotative pour l'essai semi- ; industrielle



Figure n°16 : Vaccaire pour des, petites essais



Figure n°17 : Vérification de la, Tranche avec (VBC) ;



Figure n°18 : Le colorant n'a pas bien pénétré

A la fin de l'étape de neutralisation, on vérifie la tranche de la peau, pour confirmer la bonne marche de l'étape avec le VBC, comme nous montre la figure n°17 la tranche est de la couleur bleu et le pH aussi est bon.

Pour la teinture il faut que le colorant soit bien pénétré, comme on peut voir dans la figure N°18, le colorant n'a pas tranché la peau dans ce cas on ajoute l'ammoniaque puis le colorant, jusqu'à ce que la peau soit bien tranchée comme nous montre la figure n°19, le colorant à bien pénétré.



Figure n°19: Le colorant à bien pénétré



Figure n° 20 : Cuir fini, essai semi- industrielle ;



Figure n°21 : Cuir fini essai du laboratoire



Figure n°24 : Plaque chauffante



Figure n°25 : Balance

