

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

UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA BOUMERDES  
FACULTE DES SCIENCES DE L'INGENIEUR  
DEPARTEMENT GENIE DES PROCEDES INDUSTRIELS



## ***MEMOIRE DE MAGISTER***

***SPECIALITE : GENIE INDUSTRIEL***  
***OPTION : CHIMIE TANNERIE***

***Présenté par : M<sup>r</sup>. MALEK AMMAR***

***Sous la direction du Professeur HACHEMI Messaoud.***

### ***THEME***

***DETANNISATION DES DECHETS DE CUIR  
AU CHROME (Wet Blue).  
Perspectives de valorisation***

***Devant le jury composé de :***

- M <sup>r</sup> HAMADA. B	Professeur (UMBB)	Président.
- M <sup>r</sup> KERBACHI. R	Professeur (ENP)	Examineur.
- M <sup>me</sup> BELLAKROUF. A	Maître de Conférence (UMBB)	Examineur.
- M <sup>r</sup> BENRACHEDI. K	Maître de Conférence (UMBB)	Examineur.
- M <sup>r</sup> HACHEMI. M	Professeur (UMBB)	Rapporteur.

Septembre 2006

---

---

## **REMERCIEMENTS**

*De là, au bout où nous étions, nous savons déjà que la traversée que nous avons envisagée d'entreprendre s'annonçait délicate, car nous n'avions que la barque et les avirons.*

*L'itinéraire vers l'autre bout à atteindre et qui a constitué l'objectif de notre investigation a été initialement non identifié. Au cours de notre navigation, nous avons parfois parcouru des circuits fermés et d'autres fois, croisés.*

*Certes notre volonté d'accomplir notre mission a été, à des moments donnés, mêlée de difficultés et de doutes, mais notre croyance grandissante tout au long de ce parcours n'a fait que nous conduire vers l'autre rive, où l'aboutissement et la concrétisation de notre mission.*

*A mon promoteur, le professeur **HACHEMI MESSAOUD**, qui a été à tout moment aux commandes et qui a su m'accompagner avec ses conseils et orientations, pendant la réalisation de ce travail, je lui dirai tout simplement merci. Sachez professeur que l'assurance que vous m'avez manifestée en permanence a été à l'origine de l'éclosion de ce travail. Les conditions que vous m'avez réunies n'ont fait que fleurir notre labeur.*

*Mes remerciements vont aux membres du jury :*

*Monsieur **B. HAMADA**, professeur à l'Université de Boumerdès pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant d'examiner ce travail et de présider le jury de ma soutenance.*

*Monsieur **R. KERBACHI**, professeur à l'Ecole Nationale Polytechniques.*

*Madame **A. BELLAKROUF**, Maître de Conférence à l'Université de Boumerdès*

*Monsieur **K. BENRACHEDI**, Maître de Conférence à l'Université de Boumerdès.*

*Pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant d'examiner et d'analyser ce travail et de faire partie de mon jury de soutenance.*

---

*Je ne manque pas de remercier Mr **Missouri. M**, responsable du laboratoire Chimie Analytique DGPI, pour son accompagnement et ses critiques constructives tout au long de mes expériences, ainsi que l'ensemble de mes collègues de travail de la faculté des sciences de l'ingénieur pour leurs soutiens morale et encouragements.*

*Je remercie également ma famille, Mon fils **Brahim**, qui a su comprendre mon indisponibilité quelques fois à son égard. Ma femme **HASSIBA** qui a veillé au bon déroulement de ce travail et qui a su m'encourager tout au long de cette traversée.*

*Mes remerciements vont aussi à mon frère **KACI**, ma sœur **Djouher** qui n'ont cessé de me soutenir et de m'encourager durant cette épreuve.*

*Vous étiez tous d'un grand appui pour moi.*

*Que tous trouvent ici l'expression de ma profonde gratitude.*

*A toi **Brahim**.*

Lexique

**Confitage** : Traitement de la peau avec des confis.

**Dérayure** : Déchet de dérayage (opération mécanique pour égaliser l'épaisseur de la peau

**Détannisation** : Traitement chimique par lequel le chrome est extrait.

**Déchaulage** : Traitement chimique pour l'élimination des produits d'épilage et pelannage de la peau.

**Echantillonnage** : Elimination des excès de matière sur la périphérie d'une peau tannée pour lui donner une forme commerciale.

**Epilage** : Traitement qui consiste à éliminer les poils de la peau.

**Echarnage** : Traitement mécanique du côté chair de la peau.

**Mégisserie** : La mégisserie est spécialisée dans le traitement des petites peaux.

**Nourriture** : Traitement pour donner une souplesse au cuir.

**Pelannage** : Elimination des résidus épidermique de la peau (follicules pileux )

**Picklage** : Acidification de la peau avant tannage.

**Ponçage** : Traitement mécanique du côté chair de la peau. ( engendre des poussières de cuir)

**Reverdissage** : Hydratation de la peau.

**Tannerie** : La tannerie est spécialisée dans le traitement des grosses peaux.

**Tanin** : Composé chimique (minéral, végétal ou synthétique) capable de transformer la peau en cuir.

**Teinture** : Traitement de la peau à base de colorants.

**Tripe** : Etat de la peau après écharnage et avant tannage.

**Wet bleu** : Cuir tanné, de coloration bleue (humide).

**Zwitter-ion** : Ion dipolaire.

**ALCA** : American Leather Chemists' Association.  
**A°** : Angström  
**[Ar]** : Arrangement électronique.  
**Aq (aquo)** : Eau (H<sub>2</sub>O)  
**B** : Basicité  
**COTANCE** : Confédération des associations nationales de tanneurs et mégissiers de la communauté européenne.  
**CEE** : Communauté Economique Européenne.  
**COT** : Composés Organiques Total.  
**C°** : Degré celsius  
**[C]** : Concentration  
**Cr(III)** : Chrome trivalent.  
**Cr(VI)** : Chrome hexavalent.  
**DMF** : Diméthylformaldéhyde.  
**Fig** : Figure.  
**Grs** : Grammes.  
**ISO** : Organisation Internationale de Normalisation.  
**Kg** : Kilogramme.  
**M** : Métal.  
**Min** : Minute.  
**Nm** : Manomètre.  
**mg** : Milligramme.  
**N** : Normalité  
**OMC** : Organisation Mondiale du Commerce.  
**P** : Pas. ( chapitre I)  
**pH** : Potentiel d'hydrogène.  
**PNUE** : Programme des Nations Unies pour l'Environnement.  
**pHi** : pH initial de traitement.  
**pHf** : pH final de traitement.  
**p.s** : poids sec.  
**ppm** : Partie par million.  
**P** : Peaux. (Chapitre 6).  
**S°** : Degré schurlemmer.  
**TM** : Température de fusion.  
**t** : Tonne  
**µg** : microgramme.  
**µm** : micromètre.  
**E** : Extrait.  
**R** : Résiduel.  
**[C]** : Concentration.  
**K** : Potassium.  
**Amb** : Ambiante.



**LISTES DES ILLUSTRATIONS**

**Figure I-1** : Image microscopique d'une tranche de peau, faisant apparaître le feutrage dermique occupant la partie centrale.

**Figure I-2** : Structure physique de la peau.

**Figure I-3** : La formule générale d'acide aminé.

**Figure I-4** : Assemblage d'acides aminés par élimination d'eau et formation de liaison peptidique.

**Figure I-5** : Structure primaire (séquence en acides aminés d'une chaîne polypeptidique).

**Figure I-6** : Chaîne polypeptidique (structure primaire) composée d'un enchaînement d'acides aminés assemblés par l'intermédiaire de liaisons peptidiques.

**Figure I-7** : Interaction en résonance de la liaison peptidique.

**Figure I-8** : Groupe trans-peptidique.

**Figure I-9** : Enroulement des trois hélices à pas gauche en triple hélice à pas droite.

**Figure I-10** : La triple hélice du collagène.

**Figure I-11** : Hélice ( $\alpha$ ) du collagène .

**Figure I-12** : Les vingt acides aminés.

**Figure I-13** : Courbe de titrage du glyco-colle et comportement acido-basique.

**Figure I-14** : La forme «ion dipolaire » des acides aminés.

**Figure II-1** : Géométrie octaédrique d'un complexe de transition.

**Figure II-2** : Anneau chélatant du ligand éthylènediamine.

**Figure II-3** : Exemple de ligand pontant.

**Figure II-4** : Croissance de l'énergie des orbitales d, sans levée de dégénérescence sous un champ de ligand à symétrie sphérique.

**Figure II-5** : Complexe à symétrie octaédrique.

**Figure II-6** : Niveau énergétique des orbitales d sous un champ octaédrique.

**Figure II-7** : Configuration électronique de la sous couche d avec  $\Delta < P$ .

**Figure II-8** : Configuration électronique de la sous couche d avec  $\Delta > P$ .

**Figure II-9** : Mécanisme de substitution dissociatif (SN1).

**Figure II-10** : Mécanisme de substitution associatif (SN2).

**Figure II-11** : Mécanisme de substitution concerté.

**Figure II-12** : Spectre d'absorption typique d'un complexe de chrome  $\text{Cr}^{3+}$ .

**Figure III-1** : Structure octaédrique du complexe de chrome selon Werner.

**Figure III-2** : Structure moléculaire du déchet de cuir au chrome (Wet blue).

**Figure III-3** : Structure moléculaire du wet blue.

**Figure V-1** : Teneur initiale en chrome des dérayures.

**Figure V-2** : Taux de chrome résiduel sous conditions normales « procédure 1 ».

**Figure V-3** : Taux de chrome résiduel sous conditions normales « procédure 1 ».

**Figure V-4** : Taux de chrome extrait de 4% de chrome initial. « procédure 1 ».

**Figure V-5** : Taux de chrome extrait de 100% de chrome initiale. « procédure 1 ».

**Figure V-6** : Poids en gramme des cendres d'échantillons traités avec  $\text{H}_2\text{O}$ . « Procédure 1 ».



- Figure V-7** : Taux de réduction du poids de cendre d'échantillons traité avec H<sub>2</sub>O. (procédure 1 ).
- Figure V-8** : Poids (grs) des cendres d'échantillons traités avec H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. (procédure 2).
- Figure V-9** : Taux (%) de réduction du poids de cendres d'échantillons traités avec H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. (procédure 2 ).
- Figure V-10** : Poids (grs) des cendres d'échantillons traités avec NaOH. (procédure 2).
- Figure V-11** : Taux (%) de réduction du poids de cendre avec NaOH. (procédure 2).
- Figure V-12** : Variation du taux de chrome résiduel. Traitement en deux étapes (H<sub>2</sub>O  $\longrightarrow$  H<sub>2</sub>O).
- Figure V-13** : Taux d'extraction du chrome après traitement en deux étapes ( procédure 2 : H<sub>2</sub>O  $\longrightarrow$  H<sub>2</sub>O).
- Figure V-14** : Variation du taux de chrome résiduel. Traitement en deux étapes ( procédure 2 : H<sub>2</sub>O  $\longrightarrow$  H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).
- Figure V-15** : Taux d'extraction de chrome après traitement en deux étapes. ( procédure 2 : H<sub>2</sub>O  $\longrightarrow$  H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).
- Figure V-16** : Variation du chrome résiduel après traitement en deux étapes. (procédure 2 : H<sub>2</sub>O  $\longrightarrow$  NaOH).
- Figure V-17** : Taux d'extraction de chrome après traitement en deux étapes. (procédure 2 : H<sub>2</sub>O  $\longrightarrow$  NaOH).
- Figure V-18** : Taux d'extraction du chrome en milieu HCl (procédure 3 avec agents détannants).
- Figure V-19** : Taux d'extraction du chrome en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. ( procédure 3 avec agents détannants).
- Figure V-20a** : Taux d'extraction du chrome en milieu basique (0,1N) (procédure 3 avec agents détannants).
- Figure V-20b** : Taux d'extraction du chrome en milieu basique (0,5N) (procédure 3 avec agents détannants).
- Figure V-20c** : Taux d'extraction du chrome en milieu basique (1N) (procédure 3 avec agents détannants).
- Figure V-20d** : Taux d'extraction du chrome en milieu basique (5N) (procédure 3 avec agents détannants).
- Figure V-21** : Variation du pH initial des bains de l'agent détannant P6 à différentes concentrations.
- Figure V-22** : Variation du taux de chrome extrait en fonction de la concentration en agents détannants P6 des bains.
- Figure V-23** : Comportement du pH des bains de détannisation avec P6 à 1N et 2N et un milieu basique à différentes concentrations.
- Figure V-24** : Variation du taux d'extraction du chrome avec P6 à 1N et 2N en fonction du pH. ( Détermination du pH optimal de détannisation ).
- Figure V-25** : Taux d'extraction du chrome avec P6 à 1N en fonction de la concentration en NaOH.

## *Liste des figures*

---

---

- Figure V-26** : Influence de la synergie de la température et du temps sur le taux d'extraction du chrome avec P6 à 1N et NaOH à 0,25N.
- Figure V-27** : Taux d'extraction du chrome en fonction du temps, à différentes températures.
- Figure V-28** : Taux d'extraction du chrome en fonction de la température à différents temps.
- Figure V-29** : Variation du taux d'extraction du chrome en fonction du temps, avec P6 à 1N et NaOH à 0,25N, à température ambiante.
- Figure V-30** : Apports d'extraction du chrome par étape de contact avec P6 à 1N, NaOH à 0,25N pendant 72 heures à température ambiante.
- Figure V-31** : Structure du déchet au chrome «wet blue ».

## *Liste des diagrammes*

---

---

- Diagramme III-1** : Processus de la transformation des peaux en cuirs.
- Diagramme V-1** : Traitement sans dégradation des fibres de collagène.
- Diagramme V-2** : Traitement avec dégradation des fibres de collagène.
- Diagramme VI-1** : Génération de déchets au chrome « wet blue ».

## *Liste des tableaux*

---

---

**Tableau I-1** : Composition en acides aminés du collagène de la peau et les valeurs de pK des groupes ionisables.

**Tableau III-1** : Taux d'hydrolyse du collagène tanné et non tanné par la papaine et la trypsine.

**Tableau III-2** : Caractéristique physico-chimiques des déchets au chrome « wet blue ».

**Tableau IV-1** : Effluents gazeux et leur effets.

**Tableau IV-2** : Valeurs limites d'émission dans l'air.

**Tableau V-1** : Teneurs initiales en chrome des échantillons de dérayure.

**Tableau V-2** : Teneurs en chrome des déchets d'échantillonnage des trois types de peaux.

**Tableau V-3** : Poids des cendres après traitement.

**Tableau V-4** : Concentration des agents détannants.

**Tableau V-5** : Etat physique des bains et des dérayures (procédure 1).

**Tableau V-6** : Variation du pH initial des bains (procédure 1).

**Tableau V-7** : Taux d'extraction du chrome.(procédure 1).

**Tableau V-8** : Etat physique des bains et des dérayures (procédure 2).

**Tableau V-9** : Couleurs des cendres et taux de réduction de leur poids. (procédure 2).

**Tableau V-10** : Taux d'extraction du chrome. (procédure 2).

**Tableau V-11** : Etat physique des bains et des dérayures. (procédure 3 avec agents détannants).

**Tableau V-12** : Etat physique des bains et des dérayures. (procédure 3 sans agents détannants).

**Tableau V-13** : Variation du pH des bains. (procédure 3 avec et sans agents détannants).

**Tableau V-14** : Taux d'extraction du chrome. (procédure 3, tests avec agents détannants).

**Tableau V-15** : Taux d'extraction du chrome. (procédure 3, sans agents détannants).

**Tableau V-16** : Etat physique des bains et des dérayures. (optimisation de la concentration de détannisation de l'agent détannant P6).

**Tableau V-17** : Variation du pH des bains. ( optimisation de la concentration de détannisation de l'agent détannant P6).

**Tableau V-18** : Taux d'extraction du chrome. (optimisation de la concentration de détannisation de l'agent détannant P6).

**Tableau V-19** : Etat physique des bains et des dérayures. (détermination du pH optimal de détannisation).

**Tableau V-20** : Variation du pH des bains. ( détermination du pH optimal de détannisation).

**Tableau V-21** : Taux d'extraction du chrome. (determination du pH optimal de détannisation).

**Tableau V-22** : Etat physique du bain et des dérayures. (traitement avec P6 à 1N et NaOH à 0,25N à température ambiante).

**Tableau V-23** : Taux d'extraction du chrome et variation du pH du bain. ( traitement avec P6 à 1N et NaOH à 0,25N, à température ambiante).

## **Liste des tableaux**

---

---

**Tableau V-24** : Etat physique des bains et des dérayures. (influence de la synergie de la température et du temps).

**Tableau V-25** : Taux d'extraction du chrome. (influence de la synergie de la température et du temps).

**Tableau V-26** : Taux d'extraction du chrome en fonction du temps avec P6 à 1N et NaOH à 0,25N à température ambiante.

**Tableau VI-1** : Poids de déchets par type de peau.

**Tableau VI-2** : Quantité totale de peaux traitée par type et par secteur.

**Tableau VI-3** : Poids des différents déchets.

**Tableau VI-4** : Poids des déchets sans humidité.

**Tableau VI-5** : Teneur en chrome des différents déchets.

**Tableau VI-6** : Teneur totale en chrome des différents déchets.

## **RESUME:**

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

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

Compte tenu du caractère non biodégradable de ce type de déchet et dans le but d'apporter des solutions adéquates et écologiques pour leur traitement, nous avons mené à travers le présent travail une étude sur la détannisation (Dépollution par extraction du chrome toxique) de ces déchets par l'utilisation des plusieurs agents chimiques.

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

Les résultats de l'expérimentation sont très satisfaisants. Le taux d'extraction atteint est de l'ordre de 95%. La fibre de collagène du déchet débarrassée du chrome toxique (blanche) peut être valorisée dans divers domaines, tels que les matériaux composites, fibreux et stratifiés.

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

**MOTS CLES:** – Tannerie – Chrome – Déchet solide – Wet blue – Pollution – Détannisation – Recyclage  
– Valorisation – Protéine – Matériaux composites.

## **ABSTRACT :**

The conversion chemical of the leather skins, known under the name of tanning with chromium, uses chromium like basic substance, which makes of it an industrial activity in polluting matter.

The Algerian tannery-tawing which treats skins of various sources, rejects significant quantities of solid waste to chromium (wet blue).

Taking into account the nonbiodegradable character of this type of waste and with an aim of bringing adequate and ecological solutions for their treatment, we undertook through this work a study on the detannisation (Depollution by extraction of toxic chromium) of this waste by the use of the several chemical agents.

The influence of various parameters such as the concentration of the chemical agents used, the pH of the medium of treatment, the temperature and the time of contact, was also put forward.

The results of the experimentation are very satisfactory. The rate of extraction reached is about 95%. The collagen fibre of waste removed from toxic chromium (white) can be developed in various fields, such as composite materials, fibrous and laminates.

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

**KEY WORDS :** – Tannery – Chromium – Solid waste – Wet blue – Pollution – Détannisation  
– Recyclage – Valorization – Protein – composite Materials.



Sommaire

<b>Lexiques</b>	<i>i</i>
<b>Liste des abréviations, symboles et unités.</b>	<i>ii</i>
<b>Liste des figures et diagrammes.</b>	<i>iii,iv,v</i>
<b>Liste des tableaux.</b>	<i>vi,vii</i>

Préambule.	-
Introduction générale.	-

## Chapitre I : **Etude du collagène de la peau.**

Introduction.	-
1) Le derme de la peau.	01
2) Les fibres du derme.	02
2.1) Les fibres blanches.	
2.2) Les fibres élastiques.	
3) Structure physique du collagène.	03
3.1) Structure primaire.	
3.2) Liaison peptidique.	04
3.3) Structure secondaire.	05
4) La composition chimique du collagène.	06
5) Classification des acides aminés du collagène.	08
5.1) Les acides aminés à radical R non polaire.	
5.2) Les acides aminés à radical R polaire non chargé.	
5.3) Les acides aminés à radical R polaire chargé.	
6) Propriétés acido-basiques des acides aminés du collagène	
7) Dénaturation du collagène de la peau.	10
8) Les agents dénaturants.	
8.1) Influence de la température.	
8.2) Influence des acides et des bases.	
8.3) Influence des substances organiques.	11
8.4) Influences des sels.	
8.5) Influence des cations métalliques.	
Conclusion.	12

## Chapitre II : **Etude générale sur les complexes de transition.**

Introduction.	
1] Définitions générales.	13
1.1) Le complexe de transition.	
1.2) Ion centrale dans un complexe de transition.	14
1.3) Les ligands dans un complexe de transition.	
1.3.1) Les ligands chélatants.	15
1.3.2) Les ligands pontants.	
1.3.3) Les ligands ambidentés.	16
1.4) Cation et ligand durs et mous.	
2] Propriétés des complexes de transition en théorie du champs de Ligands.	17
2.1) Définition de la théorie du champ de ligands.	
2.2) Complexe à champ fort et à champ faible.	20
2.3) Le pouvoir polarisant des ions.	22

3] Précipitation des cations de transition.	
4] Réactions concurrentes à la complexation. -----	23
4.1) Concurrence entre $H_3O^+$ et $M^+$ .	
4.2) Concurrence entre $L^-$ et $OH^-$ .	
5] Stabilité des complexes de transition. -----	24
6] Mécanismes de la substitution dans le complexe de transition. -----	25
6.1) Substitution dissociative.	
6.2) Substitution associative. -----	26
6.3) Substitution par mécanisme concerté.	
6.4) Les groupes partants, les chélates et les effets de ligands dans la réaction de substitution. -----	27
6.5) Influence du pH dans les réactions de substitution.	
7] Phénomène des couleurs des solutions de complexes de transition. (Cas du chrome trivalent $Cr^{3+}$ ). -----	28
Conclusion. -----	29

### Chapitre III : **Etude du tannage au chrome des peaux.**

Introduction.	
1] Le chrome, origine et utilisations. -----	30
1.1) Structure du complexe de chrome trivalent. -----	31
1.2) Réactivité du chrome trivalent. -----	32
2] Le tannage au chrome des peaux -----	33
3] Théories du tannage au chrome. -----	34
4] Le sulfate chromique dans le tannage au chrome.	
4.1) Théorie de Werner.	
4.2) Ionisation dans les solutions de sulfate chromique -----	35
4.3) Hydrolyse des sulfates chromiques en solution -----	36
4.4) Basification et basicité des solutions de sulfate chromique.-----	37
4.4.1) Notions de basicité	
4.4.2) Etude de la basification -----	39
a) Olation.	
b) Olification -----	41
c) Oxolation-----	43
5] Mécanisme probable du tannage au chrome-----	44
6] Conséquences du tannage au chrome sur les propriétés du collagène -----	45
7] Caractéristiques physico-chimiques du déchets au chrome.-----	47
Conclusion. -----	48



**Chapitre IV : Toxicité du chrome et effets de l'incinération  
des déchets de cuir au chrome.  
Essais de valorisation.**

Introduction.	
1] Présence du chrome dans l'environnement. -----	50
2] Devenir du chrome.	
2.1) Dans les sols.	
2.2) Dans les eaux.	
2.3) Dans l'atmosphère.	
3] Toxicocinétique. -----	51
4] Effets des composés de chrome. -----	52
4.1) Effets sur les animaux de laboratoire.	
4.2) Effets sur les humains.	
4.3) Ecotoxicologie. -----	53
4.3.1) Effets sur les organismes vivants aquatiques.	
4.3.2) Effets sur les sols et les végétaux.	
5] Essais de valorisation des déchets au chrome.-----	54
6] Incinération des déchets au chrome et ses effets. -----	55
6.1) Le traitement par incinération.	
6.2) Rejets de l'incinération.	
6.2.1) Rejets gazeux.	
6.2.2) Pollution particulaire dans les émissions.	
6.2.3) Les cendres.	
6.3) Exposition des humains au rejets d'incinération et impacts sur la santé. -----	56
7] Aspects législatifs. -----	57
Conclusion.	

**Chapitre V : I] La détannisation dans la théorie du tannage au  
chrome et travaux réalisés.**

1] Détannisation.	
1.1) Définition.-----	59
1.2) Le phénomène de détannisation à travers la théorie du tannage au chrome.	
2] Travaux réalisés dans le domaine. -----	60

**II] Partie expérimentale  
Détannisation ( dépollution) des déchets de cuir au chrome  
( wet blue).**

Introduction	
A) Objectifs de l'étude.-----	63
B) Etapes de l'expérimentation.	
C) Type de déchet au chrome traité.	

## Expérimentation et résultats.

1] Déterminations préliminaires-----	64
A ) Détermination de la teneur initiale en chrome du déchet en bleu. - Procédure et résultats.	
B ) Détermination du poids de cendre d'échantillons en bleu.-----	66
- Procédure et résultats.	
2] Détermination de l'agent détannant le plus performant.	
2.1) Expérimentation	
2.2) Procédures de détannisation utilisées.-----	67
2.3) Procédure 1. - Procédure, résultats et commentaires.	
2.4) Procédure 2. -----	71
- Procédure, résultats et commentaires.	
2.5) Procédure 3. -----	78
- Procédure, résultats et commentaires.	
2.6) Choix de l'agent détannant le plus performant -----	86
3] Optimisation des paramètres ayant une influence sur l'extraction du chrome.	
3.1) Détermination de la concentration optimale de détannisation. - Procédure, résultats et commentaires.	
3.2) Détermination du pH optimal de détannisation. -----	90
- Procédure, résultats et commentaires.	
3.3) Traitement de la dérayure avec le tartrate à 1N en milieu basique NaOH à 0,25N à température ambiante.-----	94
- Procédure, résultats et commentaires.	
3.4) Etude de l'influence de la synergie de la température et du temps de contact. -----	96
- Procédure, résultats et commentaires.	
3.5) Etude de l'influence du temps de contact sur le taux d'extraction du chrome, avec le tartrate à 1N et le milieu basique à 0,25N à température ambiante.-----	100
- Procédure, résultats et commentaires.	
4] Traitements et valorisations possibles du déchet. -----	102
4.1) Traitement sans dégradation de la fibre de collagène-----	103
4.2) Traitement avec dégradation de la fibre de collagène.-----	104
Conclusion -----	105

Chapitre VI : **Valorisation des déchets de cuirs au chrome  
impact économique et environnemental.**

Introduction -----	106
1) Génération de déchets de cuirs au chrome.	
1.1) les déchets d'échantillonnage.	
1.2) Les déchets de dérayage.	
1.3) Les poussières de ponçage-----	107
2) Détermination du poids de déchets généré. -----	108
2.1) Procédure.	
2.2) Poids total des différents déchets -----	109
2.3) Détermination de la quantité globale de chrome dans les déchets générés. -----	110
2.4 ) Quantité de matière protéique récupérable -----	111
3) Estimation de Perte financières due au chrome rejeté.	
4) Estimation de coûts de mise en décharge.	
5) Perte financière globale.	
Conclusion -----	112
Conclusion générale.-----	113

Références bibliographiques.

Annexes

## Préambule

A l'heure de la mondialisation, la réglementation concernant les rejets polluants est de plus en plus ferme et intransigeante. De ce fait les industriels en général, doivent plus que jamais, se mettre au diapason des nouvelles données environnementales qui s'imposent, car désormais, la survie de toute activité industrielle, réside dans la prise en charge effective de la pollution qu'elle génère.

La transformation chimique des peaux en cuirs, connue sous le nom de *tannage*, est une activité industrielle de la tannerie-mégisserie, représentant une part considérable du tissu industriel national. Elle utilise le chrome comme substance de base, ce qui fait d'elle une industrie à caractère polluant.

Cette industrie qui traite des peaux de différentes provenances rejette annuellement des quantités importantes de déchets au chrome non biodégradables. Compte tenu de l'absence de procédures adéquates pour leur traitement et éventuellement valorisation, leur volume et leurs effets se sont amplifiés pour devenir aujourd'hui un véritable fléau qui menace la santé humaine et l'environnement en général.

De ce fait, les entreprises concernées se trouvent inévitablement, dans l'obligation de les stocker à l'intérieur même de leur enceinte à défaut de ne pas pouvoir le faire dans les décharges publiques ou même de les incinérer.

A partir de là, la recherche et l'introduction de procédures de traitement de ces déchets, reposant sur les principes du développement durable, s'avère l'unique voie perceptible, qui peut apporter des réponses aux préoccupations environnementales des industriels de ce domaine et assurer la continuité et la pérennité de cette activité.



INTRODUCTION

## **Introduction :**

A travers le processus de la transformation des peaux en cuirs, différents types de déchets chromés (tannés) sont engendrés au stade du wet blue, qui peuvent être répartis en trois groupes :

- Les déchets d'échantillonnage (sous forme de copeaux).
- Les déchets de dérayage (sous forme de dérayures).
- Les déchets de ponçage (sous forme de poussière).

Devant l'ampleur des quantités de ces déchets engendrés et l'impossibilité de leur traitement, due à l'inexistence de procédures adéquates, nous avons tenté à travers la présente recherche, portant sur la détannisation par voie chimique, d'apporter des réponses à cette préoccupation environnementale.

Le matériau constituant ces déchets présente un caractère complexe et toxique, dû non seulement à sa non biodégradabilité, mais aussi au fait, qu'il est la conséquence d'une combinaison chimique entre les fibres de collagène de la peau et les divers complexes de chrome tannants.

Pour cela, notre travail se subdivise en deux grandes parties : la première est théorique, comportant quatre chapitres dans lesquels on retrouve successivement :

- Une étude de la matière « peau » représentant la matrice de travail.
- Des notions sur les complexes de transitions ( dont fait partie le métal chrome, substance de base de tannage).
- Une étude sur les complexes de chromes dans le tannage.
- Une étude sur la toxicité du chrome et les effets de l'incinération des déchets de cuirs chromés sur l'environnement.

La deuxième partie est consacrée, à l'étude expérimentale de détannisation des déchets chromés, que nous avons développée tout au long du cinquième chapitre, suivie de la présentation des impacts économiques et environnementaux des résultats de l'étude obtenus, rassemblés au chapitre six.

**Chapitre I**

**Etude du collagène de la peau**

## **Introduction :**

La peau, constituée principalement de collagène, est transformée en cuir par suite des traitements chimiques du tannage au chrome. La recherche de la réversibilité de ce processus, qui constitue l'objectif de notre étude, nécessite la compréhension des phénomènes se produisant entre les complexes de chrome tannants et le collagène de la peau.

De ce fait, il nous est apparu utile, de mettre en lumière la constitution chimique et la structure physique du collagène de la peau.

La peau est une matière putrescible, c'est à dire, laissée à l'air libre, elle subit une attaque bactérienne qui modifie ses propriétés physiques et chimiques, (synonyme d'une dénaturation). De même, une peau, après avoir subi le traitement de tannage au chrome, subit aussi des modifications de ses propriétés physiques et chimiques (interactions physiques et chimiques entre le collagène et les complexes de chrome tannants).

Pour cela, le présent chapitre est consacré à l'étude de la structure physique et de la constitution chimique du collagène de la peau qui constitue le support, fixant la substance tannante et permettant sa transformation en cuir.

## **Connaissance de la matière de base : La peau**

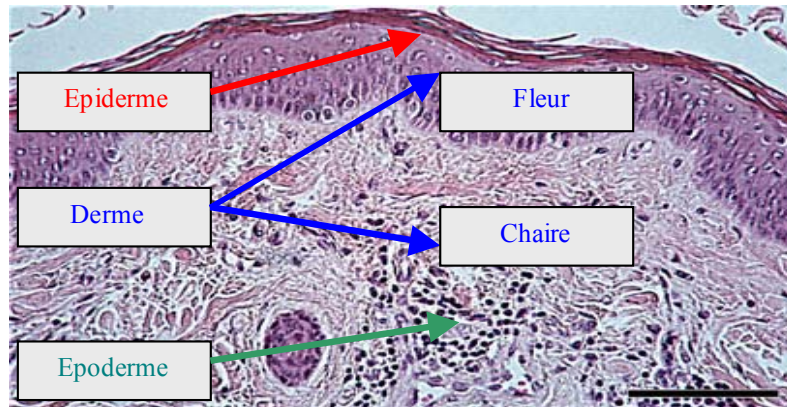
### **1] Le derme de la peau :**

L'observation microscopique de la tranche d'une peau fraîche laisse apparaître le derme comme un feutrage de fibres de longueurs données occupant la partie centrale, enveloppé d'un côté par la couche hypodermique et de l'autre par la couche d'épiderme [1][2], fig (1).

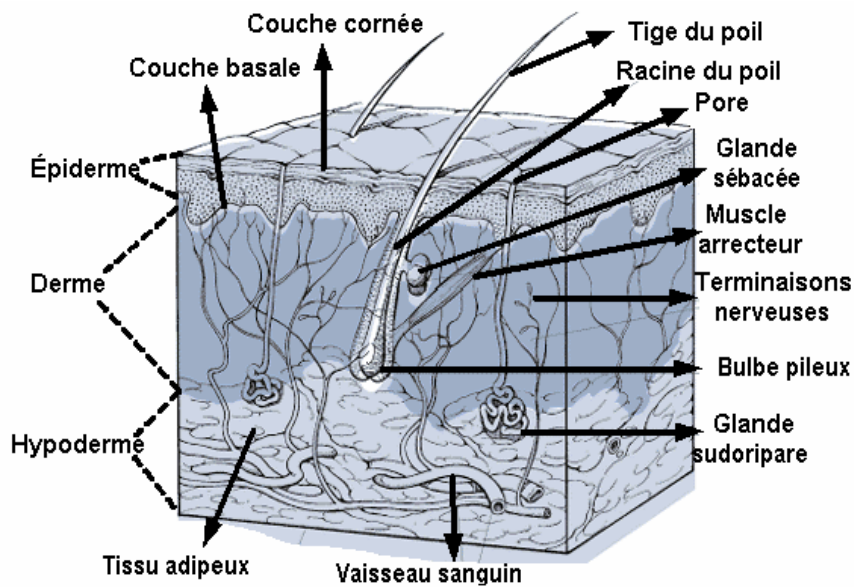
Au cours de la transformation d'une peau fraîche en cuir, l'épiderme et l'hypoderme fig(2) sont éliminées. Seule la partie restante (derme) intéressera le tanneur[1][2].

Le derme renfermant le collagène et occupant un volume plus important dans l'épaisseur de la peau, peut être reparté à son tour en deux sous couches, l'une plus proche de l'épiderme et plus dense en feutrage dermique, appelée fleur. L'autre, plus proche de l'hypoderme mais moins dense en feutrage dermique, appelée chair [1][2] fig(1).





Figure(1) : Image microscopique d'une tranche de peau faisant apparaître le feutrage dermique occupant la partie centrale.



Fig(2) : Structure physique de la peau

## 2] Les fibres du derme:

*Le derme renferme deux types de fibres :*

### 2.1) Les fibres élastiques :

Ils présentent une forme plus au moins cylindrique, avec un faible diamètre, ces fibres sont orientées dans toutes les directions pour former ainsi des ramifications. L'élimination partielle au totale de ces fibres à l'aide de confits, va dépendre de la souplesse et de l'élasticité du cuir fini recherchées [1][2].

**2.2) Les fibres blanches :** Ils s'agit de fibres de collagène qui seront transformés en cuir par le tannage au chrome. Leur diamètre est variable mais supérieur aux fibres élastiques[1][2].

### 3) Structure physique du collagène de la peau :

Le collagène est une substance biologique qui existe dans tous les animaux pluricellulaires et il constitue la protéine la plus abondante des vertébrés[3].

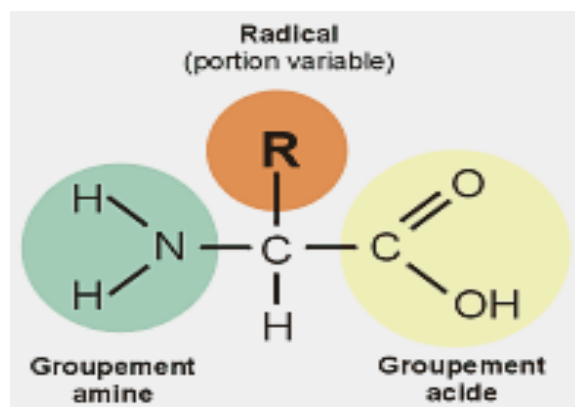
*C'est une molécule extracellulaire organisée en fibres très résistantes à la tension. Il représente le constituant principal qui offre la résistance aux tissus conjonctifs comme les os, les dents, les cartilages, les tendons, les ligaments, les vaisseaux sanguins, et les matrices fibreuses de la peau [1][3][4].*

L'étude descriptive de la protéine est présentée traditionnellement selon quatre niveaux d'organisation, La structure primaire, la structure secondaire, la structure tertiaire et la structure quaternaire [3][4].

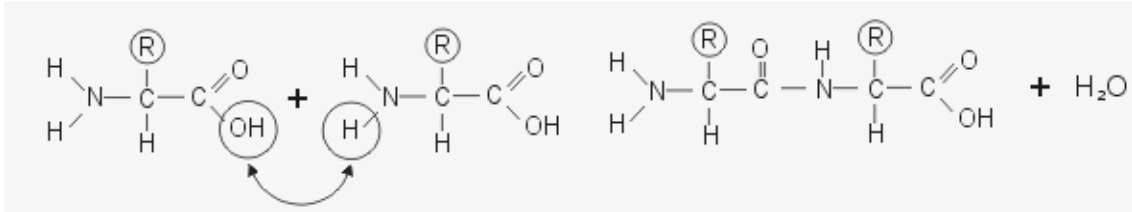
*Dans le cas de la protéine du collagène de la peau, sa description peut être obtenue à travers sa structure primaire et secondaire [3].*

#### 3.1) Structure primaire du collagène :

La structure primaire de la protéine du collagène peut être représentée par une séquence de ses chaînes polypeptidiques fig (6), où chaque acide aminé fig(3) est lié à ses voisins linéairement fig(5)et (6), par ses deux extrémités fig(4) et (7) par l'intermédiaire de liaisons peptidiques CO-NH fig(8), issues de leur polymérisation avec élimination de molécules d'eau, fig (4), [3][4][5].



Fig(3) : la formule générale d'acide aminé.



Fig(4) : assemblage d'acides aminés par élimination d'eau et formation de liaisons amides

### -Lys-Ala-His-Gly-Lys-Val-Leu-Gly-Ala-

Fig(5) : structure primaire (séquence en acides aminés d'une chaîne polypeptidique).

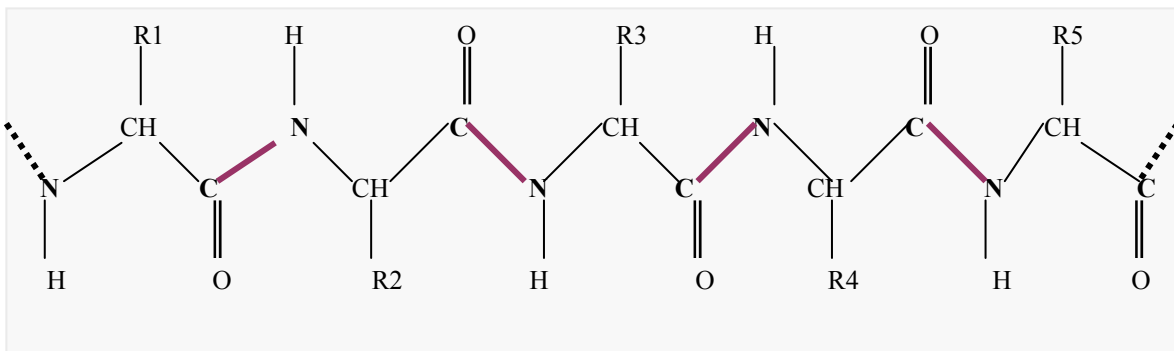
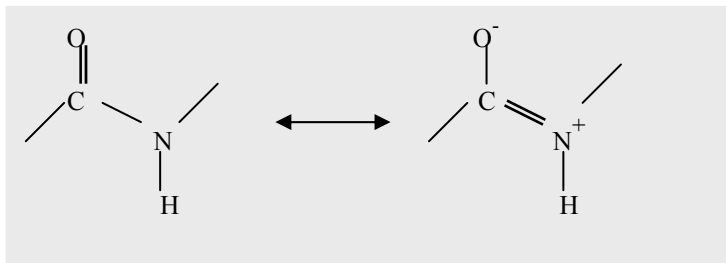


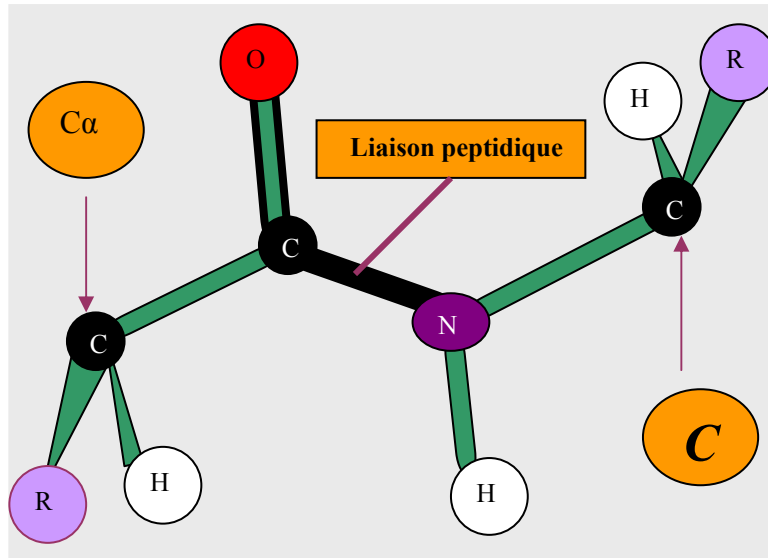
Fig (6) : Chaîne polypeptidique (structure primaire) composée d'un enchaînement d'acides aminés assemblés par l'intermédiaire de la liaison peptidique.

### 3.2) Liaison peptidique :

Des structures aux rayons (x) de plusieurs acides aminés et de peptides ont été déterminés grâce aux études menées par **linus pauling** et **robert corey** vers 1935 [3]. Ils ont montré que le groupe peptidique présentent une conformation trans. Les carbones ( $C\alpha$ ) qui se suivent sont de part et d'autre de la liaison peptidique qui les unit fig (6)(7)et (8), [3][4][5].



Fig(7) : Interaction en résonance de la liaison peptidique

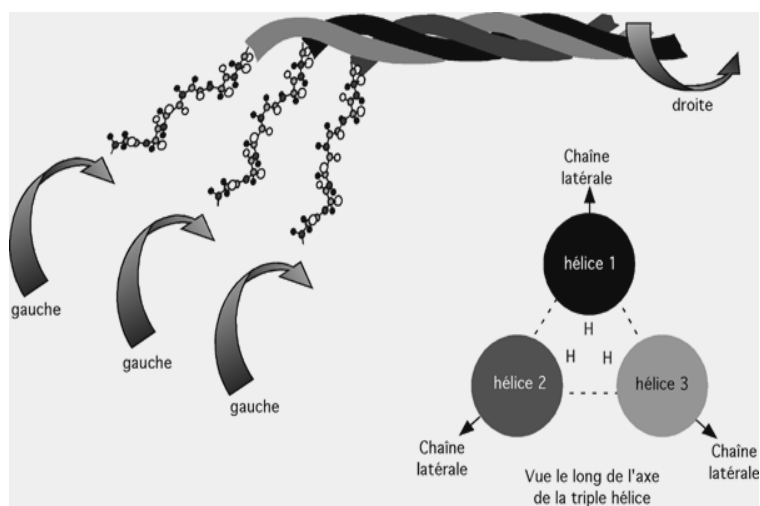


Fig(8) : Groupe trans-peptidique

### 3.3) Structure secondaire :

La structure secondaire du collagène correspond à la conformation locale de son squelette polypeptidique sous forme d'hélice ( $\alpha$ ). Cette dernière comporte trois hélices (chaînes) polypeptidiques de pas à gauche qui s'enroulent ensemble pour former une structure superhélicoïdale de pas à droite fig(9)et (10),[3][4][5].

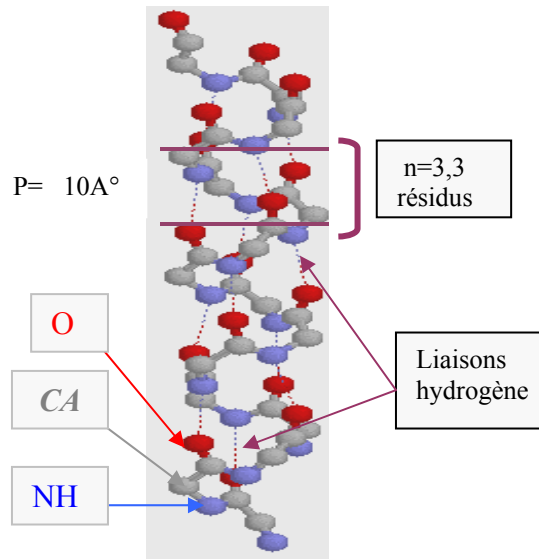
*D'autre part, les trois chaînes polypeptidiques adoptent des dispositions décalées. Chaque hélice polypeptidique possède 3,3 résidus d'acides aminés par tour et un pas d'environ  $10\text{\AA}$ , fig (11).*



Fig(9) :Enroulement des trois hélices à pas gauche en triple hélice à pas droit.



Fig (10) : La triple hélice du collagène



Fig(11) : L'hélice ( $\alpha$ ) du collagène à 3,3 résidus par pas de  $10\text{\AA}$ .

#### 4] La composition chimique du collagène.

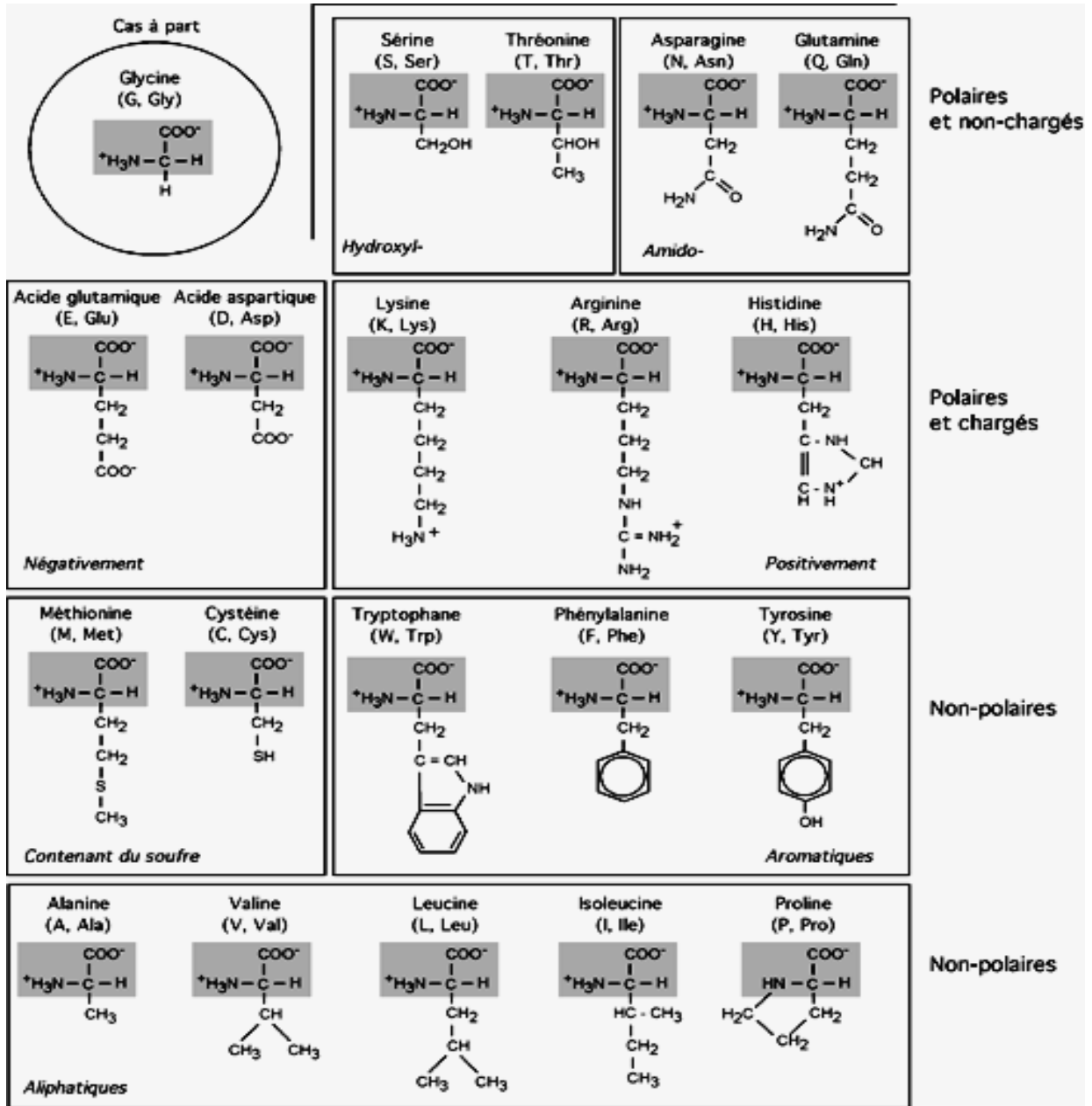
Le collagène constitutif du derme de la peau a une composition en acides aminés particulière. Près d'un tiers des résidus sont de la glycine ; en outre environ 15 à 30 % des résidus sont de la proline et de l'hydroxyproline, le reste est représenté par d'autres résidus d'acides aminés [3][4]. M.M **Taylor** et al ont élaboré la composition qualitative et quantitative en acides aminés des protéines de la peau, voir tableau (1), [3][4][6].

Tableau (1) : Composition en acides aminés du collagène de la peau et les valeurs de pK des groupes ionisables.

Acides aminés	(% en mole)	pK <sub>1</sub> ( $\alpha$ -COOH)	pK <sub>2</sub> (A-NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> )
Glycine	32,7	2,35	9,78
Hydroxyproline	8,6	-	-
Proline	13	1,95	10,64
Alanine	11,4	2,35	9,87
Arginine	5,2	1,82	8,99
Aspartique	4,5	1,99	9,90
Glutamique	7,5	2,10	9,47
Histidine	0,5	1,80	9,33
Isoleucine	1,2	2,32	9,76
Leucine	2,5	2,33	9,74
Lysine	2,8	2,16	9,06
Methionine	0,6	2,13	9,28
Phénylalanine	1,3	2,20	9,31
Serine	3,1	2,19	9,21
Thréonine	1,6	2,09	9,10
Tyrosine	0,4	2,20	9,21
Valine	2,3	2,29	9,74
Tryptophane	-	2,46	9,41

Le collagène de la peau, est formé essentiellement de l'enchaînement de 17 acides aminés (le tryptophane, cystine et la cystéine) y sont absents. Voir fig (12), [3].

Figure (12) : Les vingt acides aminés.



Les acides aminés du collagène sont des  $\alpha$ -amino-acides, car à l'exception de la proline et de l'hydroxyproline, ils présentent un groupe aminé primaire et un groupe acide carboxylique substitués sur le même atome du carbone, fig (12), [3].

## **5] CLASSIFICATION DES ACIDES AMINES :**

Les acides aminés diffèrent considérablement quant à leurs propriétés physico-chimiques telles que : polarité, acidité, basicité, encombrement et aptitude à la réactivité chimique qui sont en grande partie responsables des multiples propriétés du collagène [3].

Les acides aminés peuvent être classés, selon la polarité de leurs chaînes latérales (groupe R), en trois types principaux d'acides aminés [3] :

### **5.1) Les acides aminés à groupement radical R non polaire :**

Les chaînes latérales ont des formes et des dimensions variées. Dans le collagène de la peau, on trouve huit acides aminés à chaînes latérales non polaires : la glycine, l'alanine, la valine, la leucine, l'isoleucine, la méthionine, la proline, et la phenylalanine, fig(12), [3][4].

### **5.2) Les acides aminés à groupe R polaire non chargé :**

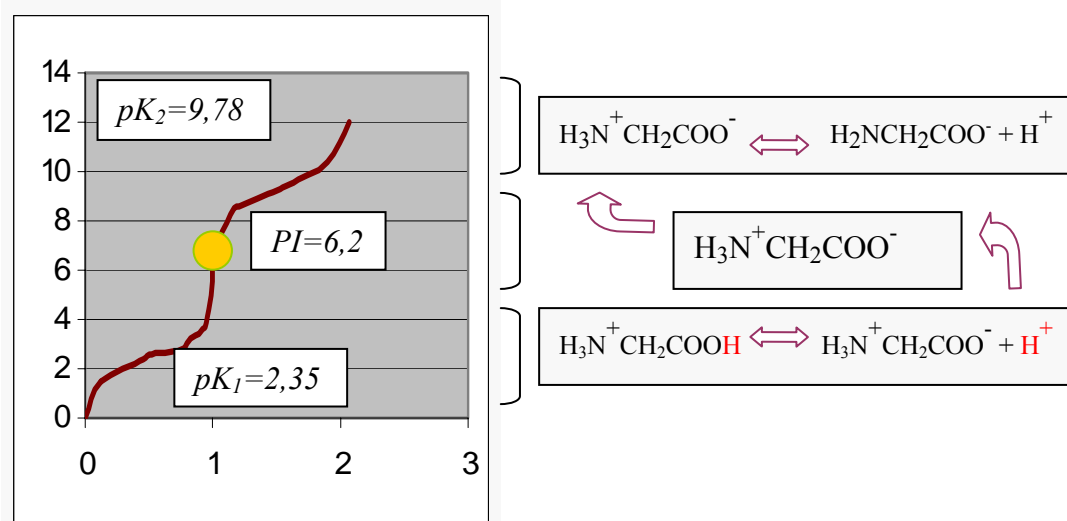
Les chaînes latérales ont des groupes hydroxyyles et amide. Dans le collagène de la peau on rencontre : La serine, la thréonine, et la tyrosine, fig (12),[3] [4].

### **5.3) Les acides aminés à groupe R polaire chargé :**

Leurs chaînes latérales polaires peuvent être chargées positivement ou négativement. Dans le collagène de la peau , il y a présence de cinq acides aminés; il s'agit de la lysine, l'arginine, l'hystidine, de l'aspartique, et de l'acide glutamique, fig (12), [3][4].

## **6] Propriétés acido-basiques des aminoacides du collagène :**

Les acides aminés du collagène ont des propriétés acido-basiques remarquables. Ils comportent deux à trois groupes. Ces propriétés ont été mises en évidence par suite du titrage avec une base forte du glycolle, qui représente le plus simple des acides aminés du collagène et le plus abondant, fig(13), [3].



Fig(13) : Courbe de titrage du glycoacide, indiquant son point isoélectrique et son comportement acido-basique.  $pK_1=2,35$ ,  $pK_2=9,78$ .  $P_1=6,2$

D'après la courbe ; on peut constater que :

A faible pH, les deux groupes acido-basiques de la glycine sont entièrement protonés, d'où la forme cationique ( $^+H_3N-CH_2-COOH$ ).

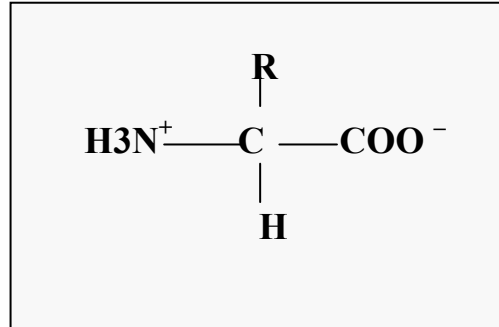
Au cours du titrage par une base forte, le glycoacide passe par deux ionisations qui correspondent à une perte successive de deux protons  $H^+$ , à  $pK_1$  avec formation d'ion dipolaire ( $^+H_3N-CH_2-COO^-$ ), puis à  $pK_2$  avec formation d'ion anionique ( $H_2N-CH_2-COO^-$ ) fig (13),[3].

Les acides aminés contenus dans le collagène de la peau présentent des  $pK_1$  et  $pK_2$  différents, qui correspondent respectivement aux groupes  $\alpha$ -carboxylique et  $\alpha$ -aminé, voir tableau (1), [3][4]. Sur ce tableau nous remarquons que les valeurs de  $pK$  des groupes acides  $\alpha$ -carboxylique sont proches de 2,2. De ce fait, pour un pH supérieur à 3,5, ses groupes sont presque entièrement sous forme carboxylates. De même, tous les groupes  $\alpha$ -aminés ont des valeurs de  $pK$  proches de 9,4 et sont donc entièrement protonés à des pH inférieurs à 8,0 [3][5].

A partir de là, on peut conclure que dans une zone de pH donnée, les groupes acide carboxyliques et aminés d'un  $\alpha$ -aminoacide sont tous les deux, complètement ionisés fig (13), [3][4][5].

Un acide aminé peut donc se comporter comme un acide ou comme une base, il est amphotère. Ces molécules de collagène porteuses de groupes chargés de polarité opposée sont appelées zwitter-ion ou ions dipolaires fig (14), [3][4][5].





Fig(14) : La forme "ion dipolaire" des acides aminés au pH ( 3,5 – 8).

## 7] Dénaturation du collagène de la peau:

Le tannage au chrome est un traitement chimique pouvant modifier la structure native de la protéine du collagène de la peau.

Cette dernière, présentant une structure tridimensionnelle, stabilisée par de différents types de liaisons, se trouve soumise à l'action dénaturante de divers agents physiques et chimiques tels que la température, le métal chrome et le pH du bain de tannage [5].

## 8] Les agents dénaturants :

Le collagène est sensible à la dénaturation par divers agents. La stabilité de sa conformation native est altérée par suite de la modification de l'équilibre qui la maintient [3][5].

### 8.1) Influence de la température :

La température est un facteur susceptible de dénaturer la protéine du collagène de la peau [3][5].

Quand on chauffe une protéine en solution, ses propriétés changent brutalement dans une zone de température donnée [3][5].

De même, la zone de température dans laquelle une protéine est stable diffère d'une protéine à l'autre. Par exemple, le collagène natif de la peau subit une dénaturation à une température supérieure à 40 – 45 °C.

### 8.2) Influence des acides et des bases :

Les états d'ionisation des chaînes latérales d'acides aminés de protéines (collagène) varient en fonction du pH, voir tableau(1), [3].

La dénaturation acide ou alcaline de la protéine en générale est due à certains groupes particuliers de sa structure native, qui se trouvent masqués. Ce phénomène de masquage, entraîne un changement dans son état d'ionisation et qui s'accompagnera d'une transconformation de la molécule [5].

### 8.3) Influence des substances organiques :

Généralement, les composés organiques tels que l'urée, la guanidine...etc, présentent un caractère plus ou moins polaire qui leur permet d'établir des liaisons hydrogènes avec certains groupes de la protéine. Ils présentent des dénaturants puissants [3][5].

### 8.4) Influence des sels :

Ils peuvent être repartis en trois catégories distinctes, selon leur action [3].

L'étude de la variation de la température de fusion <sup>TM</sup> de protéines en solution dans l'eau, en fonction de la concentration de différents sels, a montré :

- Une stabilisation de la structure de la protéine native dans le cas des sels  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  et  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , (augmentation de la température de fusion des protéines <sup>TM</sup>).
- Aucun effet sur la température de fusion des protéines dans le cas de NaCl et KCl.
- Une déstabilisation de la structure des protéines dans le cas de KSCN, (diminution de la température de fusion <sup>TM</sup> des protéines) [3].

### 8.5) Influence des ions métalliques :

Suivant leurs natures, les ions métalliques peuvent avoir des actions variées sur la conformation des protéines. Ils peuvent avoir soit une action dénaturante, soit une action protectrice sur la conformation moléculaire [3][5].

D'après une étude réalisée par **Gurd** et **Wilcox** [7]; la fixation d'ions métalliques, sous forme d'agrégats, sur une protéine peut en altérer la structure.

Les métaux de transition (chrome), établissent des liaisons fortes, à caractère covalent, avec les protéines (collagène de la peau). Ils peuvent être chélatés par certains ligands de la protéine et constituer des complexes stables [5].

## **Conclusion :**

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

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

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

Pour mener à bien notre travail, qui consiste à l'élimination du métal chrome de la fibre du collagène, il est impératif de mieux comprendre le processus de la fixation du chrome sur le collagène de la peau. Pour cela nous avons jugé utile d'entreprendre une étude générale sur les complexes de transitions et ceux du chrome en particulier pour leur utilisation dans le tannage des peaux.

## Chapitre II

# Notions de complexes de transition

## **Introduction :**

Le tannage des peaux, consiste en une interaction chimique entre les molécules complexes de chrome et le collagène de la peau, qui se traduit par la formation de liaisons chimiques stables entre eux.

De même, l'extraction (détannage) du chrome, suppose d'abord la rupture de ces liaisons et le départ des coordinats ( $\text{COO}^-$ ) du collagène et leur substitution par d'autres ligands (agents détannants), capables d'établir de nouvelles liaisons plus stables avec le chrome.

A partir de là, il est clair que les phénomènes chimiques du tannage au chrome (fixation du chrome au collagène) et de la détannage (extraction du chrome) des peaux tels que décrit, font partie de la chimie des complexes de transitions.

Dans le but de mieux cerner ces phénomènes chimiques (fixation et extraction du chrome) et pouvoir les exploiter pour la réalisation des objectifs de notre étude, nous avons consacré ce présent chapitre à l'étude des complexes de métaux de transitions, dont fait partie le chrome, notamment leurs structures et propriétés chimiques.

### **1] Définition générale sur les complexes de transition :**

Théoriquement ; la notion d'éléments de transition désigne l'ensemble des éléments caractérisés par une sous couche d ou f, partiellement rempli, soit à l'état élémentaire ou bien dans son état d'oxydation stable, [8][9].

Le chrome possédant une configuration électronique  $[\text{Ar}]3d^44s^2$  représente dans ce cas, un élément de transition.

#### **1.1) Le complexe de transition :**

Les complexes de métal de transition ont été intensivement étudiés au début des années 1900 pour examiner des concepts de liaison [10].

Un complexe est un édifice polyatomique constitué d'un atome ou d'un ion central auquel sont liés des molécules ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,.....) ou des ions ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{PO}_4^{2-}$ ,.....), appelés ligands ou coordinats, [11][12][8][13][9].

D'après la théorie de la coordination d'Alfred Werner (1893), l'ion central et ses coordinats constituent la sphère de coordination interne (valence primaire) du composé complexe, presque indissociable en solution aqueuse, [11][9].

De plus, il existe dans la majorité des cas une sphère de coordination externe (valence secondaire), composée d'ions positifs ou négatifs, qui sont liés à l'ion

central par liaison polaire[11]. C'est à dire, que par dissolution du composé dans l'eau, ils se détachent sous forme d'ions libres [11][9].

Un composé complexe peut être présenté par la formule suivante [12][13][9] :



où : M : atome central (métal).

L : ligands anioniques.

X : ligands non chargé (ou cationiques).

Z : charge du complexe.

l : nombre de ligands de type L coordonnés..

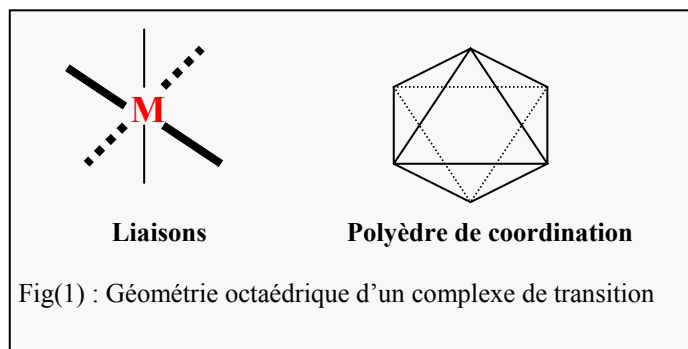
x : nombre de ligands de type X coordonnés.

Le nombre de liaisons formées par l'atome (ou l'ion central) avec les ligands est appelé indice de coordination [12][8][13][9].

Chaque composé complexe possède sa propre géométrie, connue sous le nom de polyèdre de coordination qui est décrite par la position des ligands dans l'espace[12][13][9].

La géométrie des complexes de transition postulée par Werner, est octaédrique.

**La forme octaédrique :** Pour un nombre de coordination égale à six (06), la géométrie du complexe est octaédrique, fig (1) ci dessous :



### 1.2) Atome ou ion central :

C'est un acide de lewis, présentant des lacunes électroniques, donc c'est un accepteur de doublets d'électrons, [8][12][9].

### 1.3) Ligand ou coordinat :

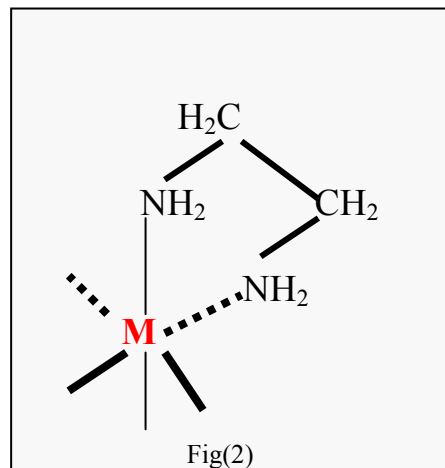
Un ligand est un atome lié à l'atome ou l'ion central métallique dans une entité moléculaire polyatomique. Il possède au moins un doublet d'électrons libres. C'est une base de lewis (donneur de doublet d'électrons), [8][12][9].

On peut rencontrer des ligands monodentés ou polydentés suivant le nombre de liaisons qui les lient à l'atome ou l'ion central [8][12][9].

D'autres considérations peuvent différencier un ligand d'un autre, car parmi les ligands mono ou polydentés on peut trouver :

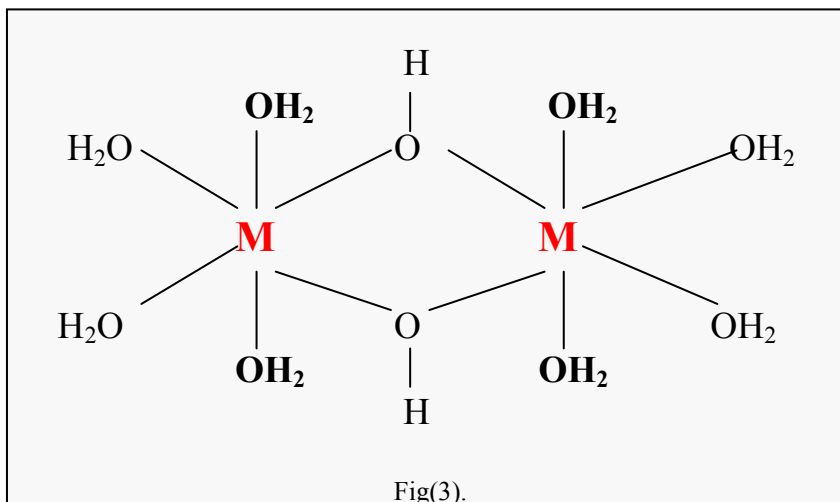
**1.3.1) Les ligands chélatants :** Ils possèdent plusieurs atomes donneurs de doublets d'électrons et pouvant prendre un arrangement leur permettant d'occuper plusieurs places de coordination d'un seul métal [12][8][9].

Exemple où les deux azotes du ligand éthylènediamine se lient au métal central est donné sur la figure (2). Le ligand dans ce cas forme un anneau chélatant à cinq membres[12].



Les complexes possédant des ligands chélatant sont plus stables que ceux possédant des ligands monodentés correspondants [12][9][8].

**1.3.2) Les ligands pontants :** Il s'agit de ligands faisant un pont entre plusieurs cations [12][8][9]. Un exemple est représenté sur la figure (3) ci dessous où les deux cations métalliques sont liés par deux ponts (deux ligands hydroxyles) [12].



Les ligands pontants les plus courants sont :  $\text{OH}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  ...etc, [12][8].

**1.3.3) Les ligands ambidentés :** Ils comportent deux atomes différents. Ils sont susceptibles de se lier avec l'ion ou l'atome central métallique, [12][8][9].  
Exemple :  $\text{CN}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ , DMF.

#### **1.4) Cation et ligand durs et mous :**

La réactivité d'un ligand varie d'un cation à l'autre et inversement. Les cations métalliques et les ligands, peuvent être repartis en deux types, durs et mous, [12][9] :

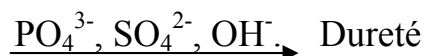
##### **Cations durs et mous :**

- Un cation dur est peu polarisable, aussi, plus son encombrement est petit, sa charge est grande, plus il est dur.
- Un cation mou est très polarisable, son nuage électronique est déformable. Les cations mous sont généralement moins chargés et d'un encombrement important.

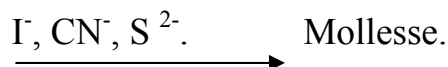
Les cations des métaux de transition tel que le chrome ( $\text{Cr}^{3+}$ ), se situent entre les cations durs et mous, [12].

##### **Ligands durs et mous :**

- Les ligands durs sont généralement petits, peu polarisables, ils renferment une charge négative faible, [12].



- Les ligands mous sont grands, de charge négative importante. Ils sont polarisables, [12].





## 2) Propriétés des complexes de transition en théorie du champ de ligands :

### 2.1) Définition de la théorie du champ de ligand :

Les coordinats sont assimilés à des charges ponctuelles, qui créent autour de l'atome ou de l'ion central métallique un champ électrostatique, qui à son tour agit sur les électrons du métal.

Ce phénomène se traduit sous forme de perturbations qui entraîne une levée de dégénérescence des orbitales de l'atome ou de l'ion métallique, [14][9][8]

Levée partielle de dégénérescence du niveau d de l'élément central (Cation métallique) :

La levée de dégénérescence de la sous couche d de l'ion central, est due à l'interaction électrostatique avec les ligands, [8][9].

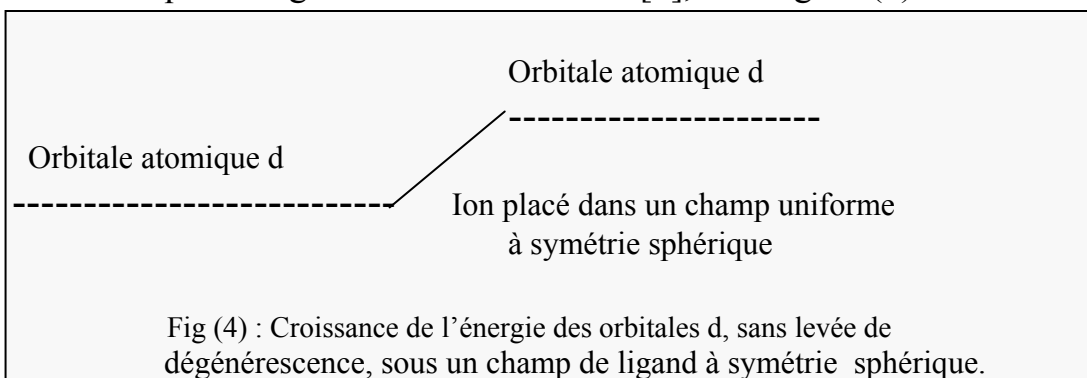
A l'état d'ions libre, les cinq orbitales atomiques d ( $d_z^2$ ,  $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{zx}$ ) des ions des métaux de transition (inclus le chrome) possèdent toutes la même énergie, ils sont dégénérés.

Par suite de l'interaction de cet ion avec le champ électrostatique extérieur créée par la disposition spatiale des ligands, cette dégénérescence des orbitales d sera partiellement levée.

L'importance de la levée de dégénérescence dépend de la configuration géométrique du complexe coordinateur- coordinat (ligand)[8][9]. Dans ce qui suit, nous allons considérer deux cas de géométrie de complexes : la géométrie à symétrie sphérique et celle à symétrie octaédrique.

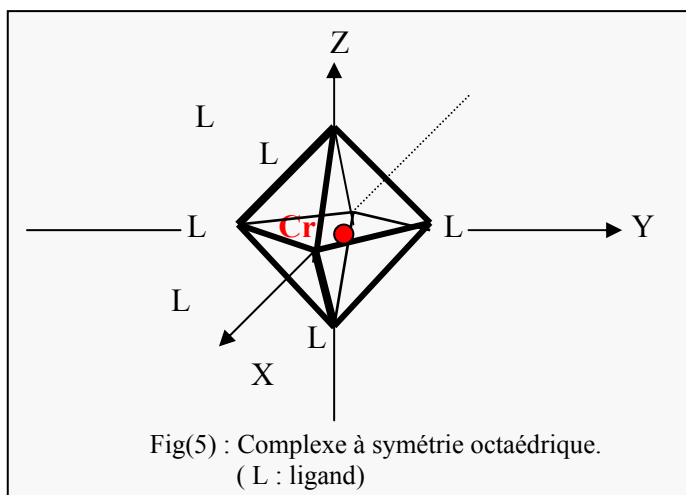
#### Complexes à symétrie sphérique :

Le champ électrostatique à symétrie sphérique, créé par des ligands autour de l'ion ou atome métallique centrale, entraîne la croissance de l'énergie des orbitales d et déstabilise la sous couche en raison de la répulsion entre les charges des électrons d et celles des ligands. L'élévation du niveau d'énergie des orbitales d se produit sans que la dégénérescence soit levée[8], voir figure (4) ci dessous.



### Complexe à symétrie octaédrique (cas du chrome trivalent Cr(III)) :

Les complexes à symétrie octaédrique de la forme  $[ML_6]$ , où (M) est l'ion métallique central et les sommets occupés par des ligands(L), fig(5), sont beaucoup moins symétriques que celle d'une sphère [8][9].



La présence de six (06) ligands donneurs d'électrons autour du métal de transition crée un champ électrique octaédrique, soulevant l'énergie des orbitales **d** par répulsion d'électrons, [10].

En effet, sous l'effet d'interactions électrostatiques, les cinq orbitales atomiques **d** de l'ion central ne sont plus équivalentes vis à vis des six (06) ligands. Les lobes des orbitales  $d_z^2$  et  $d_{x^2-y^2}$  sont dirigés le long des axes des coordonnées, alors que les orbitales  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{zx}$  ont des lobes dirigés suivant les bissectrices des axes des coordonnées [8], pour cela les premiers seront donc déstabilisés par la présence des charges négatives des ligands et leur niveau énergétique relevé. Les secondes se voient stabilisées et leur niveau énergétique se voit abaissé, [8].

Les ligands se trouvant le long des axes x, y, et z, ont un effet plus grand sur les orbitales qui se trouvent le long des axes  $d_z^2$  et  $d_{x^2-y^2}$  que sur les orbitales qui se trouvent entre les axes (bissectrices)  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ , et  $d_{yz}$ . [10]

Ainsi, dans un complexe à symétrie octaédrique, les orbitales atomiques de la sous couche **d** se séparent en deux niveaux d'énergie :

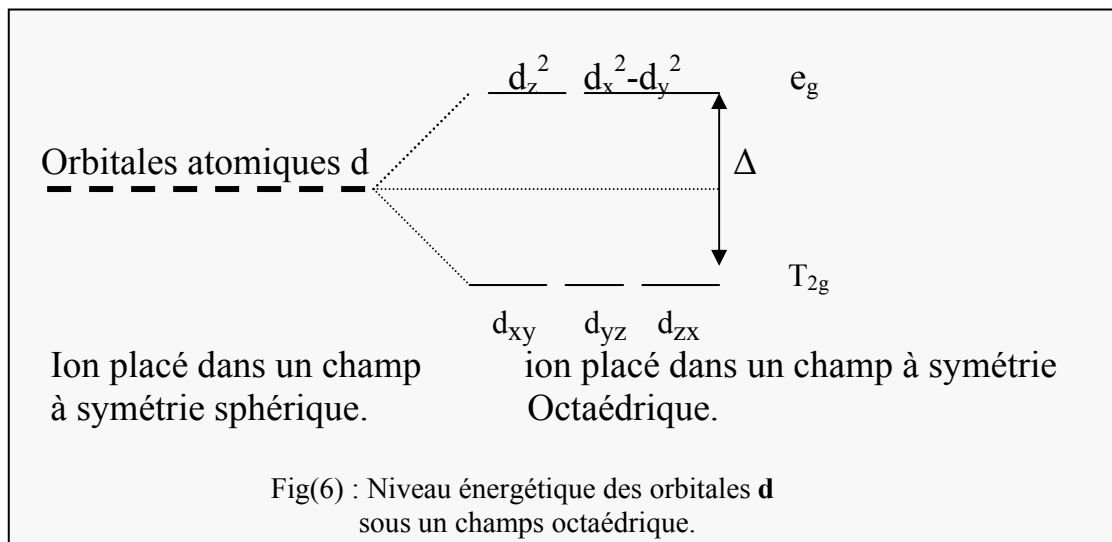
- Le niveau d'énergie, triplement dégénéré, appelé  $t_{2g}$  ( $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{zx}$ ), stabilisé.
- Le niveau d'énergie, doublement dégénéré, appelé  $e_g$  ( $d_z^2$ ,  $d_{x^2-y^2}$ ), déstabilisé.

La différence d'énergie entre les deux niveaux énergétiques  $e_g$  et  $t_{2g}$  est généralement notée :

$$\Delta = E(e_g) - E(t_{2g}).[8].$$

La conservation de l'énergie sus citée, se traduit par le fait que l'énergie gagnée par les orbitales du niveau  $t_{2g}$  est compensée par la perte d'énergie des orbitales du niveau  $e_g$ . [8].

Ainsi, le niveau énergétique des orbitales **d** dans un champ à symétrie sphérique, puis dans un champ à symétrie octaédrique peut être schématisé sur la figure (6) ci dessous :



Dans le cas, d'un cation métallique ne renfermant qu'un seul électron dans la sous couche **d** et se trouvant dans un champ électrostatique à symétrie sphérique, cet électron va occuper indifféremment l'une des cinq (05) orbitales d, tandis que dans un champ à symétrie octaédrique, il ne peut occuper que l'une des trois orbitales du niveau  $t_{2g}$  [8].

Dans le cas d'une configuration telle que  $d^n$ ,  $n > 1$ , les électrons, en symétrie octaédrique vont se placer dans les niveaux les plus bas correspondant aux orbitales  $t_{2g}$ . [8].

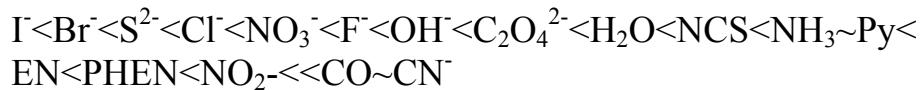
Facteurs influençant l'énergie de dédoublement ( $\Delta$ ) et série spectrochimique :

Dans les complexes octaédriques, les valeurs d'énergie ( $\Delta$ ) varient selon le cas d'ion centraux et les ligands [8].

### 1) Nature du ligand :

Selon la nature du ligand, l'exploitation des observations de nombreux spectres d'absorption de complexes octaédriques, a permis de formuler la règle de la série spectrochimique [8][9][10] :

**Règle de la série spectrochimique :** Quel que soit l'atome ou l'ion central, la valeur de ( $\Delta$ ) croit de gauche à droite dans la série spectrochimique suivante :



( Py : Pyridine, EN : Ethylènediamine, PHEN : Phénantroline)

Plus la valeur de ( $\Delta$ ) croit et plus la capacité des ligands à dédoubler les orbitales **d** est importante.

Cette séquence peut avoir une inversion plus ou moins importante selon le cation métallique.

## 2) Nature de l'ion central :

Pour un ligand donné, ( $\Delta$ ) augmente avec la charge de l'ion central, le nombre d'oxydation du métal ou sa charge ; car l'interaction électrostatique augmente aussi.[8].

### 2.1) Complexes à champ fort et à champ faible :

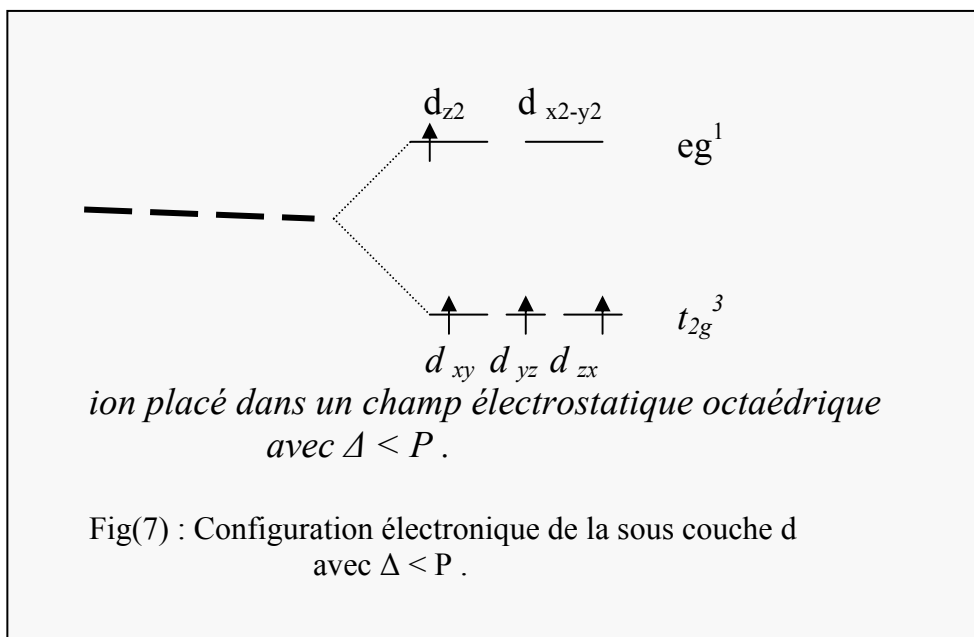
Si un ion métallique  $M^{n+}$  (exemple  $d^4$ ), est introduit dans un champ électrostatique octaédrique, ses électrons de la sous couche **d** seront sous l'influence de deux énergies différentes :

- Energie de dédoublement du champ électrostatique ( $\Delta$ ).
- Energie nécessaire pour appairer deux électrons (P).

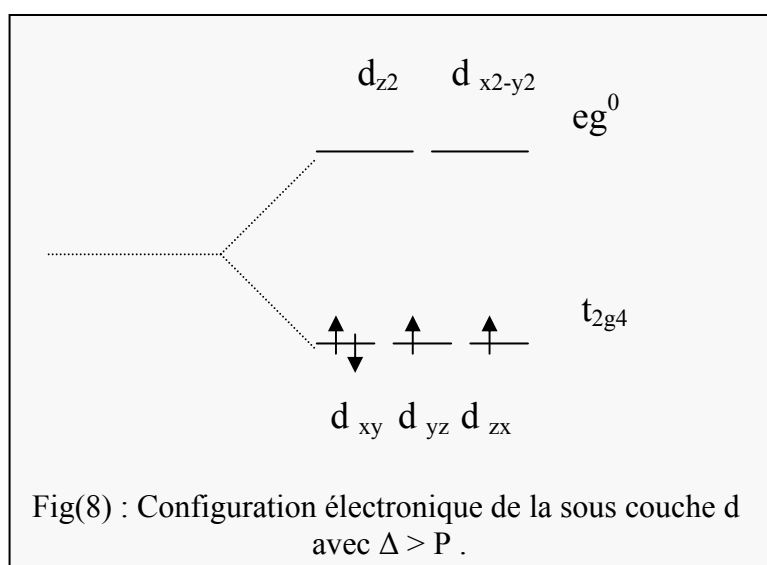
Par définition, l'énergie d'appariement (P) ; représente l'énergie minimale à fournir à un atome pour créer un doublet antiparallèle à partir d'une paire d'électron à spins parallèles[8][14].

Deux cas peuvent se présenter :

1)  $\Delta < P$  : Dans ce cas, les coordinats (ou ligands) qui entourent l'ion central métallique sont à champ faible[14] [8], de ce fait, la répulsion entre les électrons de valence de la couche d du cation métallique est nettement plus forte que leur répulsion vis à vis des ligands chargés. Dans ces conditions, les deux sous couches  $t_{2g}$  et  $e_g$  sont simultanément occupés, la configuration électronique de l'ion complexe peut prendre la forme représentée sur la figure (7) :



2)  $\Delta > P$  : Dans ce cas, les ligands qui entourent le cation métallique central sont à champ fort [8] [14], ce qui produit de fortes répulsions entre les électrons de la couche **d** du cation métallique et les électrons des ligands [8] [14]. Les répulsions entre les électrons sont faibles, raison pour laquelle ces derniers se refoulent dans les orbitales, où leur répulsion par les charges négatives des ligands sera minimale[8]. Dans ces conditions, les électrons de la couche d, vont d'abord occuper la sous couche  $t_{2g}$  jusqu'à saturation, puis la sous couche  $e_g$  [14]. La configuration électronique de l'ion complexe peut prendre la forme de la figure(8) ci dessous :



### 2.3) Pouvoir polarisant des ions :

Le pouvoir polarisant d'un ion donné réside dans son aptitude à provoquer la déformation du nuage électronique d'un ion ou d'un atome voisin. Il est proportionnel au champ électrique qu'il crée autour de lui. Plus la charge de l'ion est élevée, plus son pouvoir polarisant augmente. [14].

Les faibles polarisations engendrent des liaisons de types ioniques. Par contre, les fortes polarisations entraînent des liaisons chimiques à caractère covalent.[14].

### 3] Précipitation des cations de transition :

Un cation aquo mis en solution peut être précipité par une espèce  $X^{n-}$  de mode de coordination  $\alpha$  selon la réaction suivante : [15]



Le complexe formé possède une stabilité qui dépend du caractère donneur des différents ligands en compétition. Cette stabilité est caractérisée par la valeur de sa constante de formation :

$$K_f = [MX_a(OH_2)_{N-\alpha}]^{(z-an)+} / [M(OH_2)_N]^{z+} [X^{n-}]^a$$

La stabilité de la liaison M-X détermine celle du complexe.[15].

Pour que le complexe soit stable, la liaison M-X doit résister à :

- La dissolution ionique, ce qui suppose que le ligand X est un fort donneur d'électrons.
- La protonation du ligand ou à l'hydrolyse du cation.

La stabilité du complexe dépend donc, du caractère nucléophile relatif des ligands dans les conditions acido-basiques données [15].

Des anions polydentés fortement liés au cation de transition par plusieurs liaisons de coordination, forment des chélates particulièrement stables. Les ligands polydentés substituent tous les autres ligands du cation et le masquent à ses réactifs[15].

#### 4] Réactions concurrentes dans la complexation :

Dans les complexes de transition, l'accepteur d'électrons (acides de Lewis), est le proton  $H^+$  et le cation métallique  $M^{n+}$  (électrophiles).

Le donneur d'électrons (base de Lewis), est l'hydroxyle ( $OH^-$ ) et les ligands  $X^{n-}$  (nucléophiles). Il en résulte des liaisons covalentes entre le ligand et le métal [15].

Dans une réaction de complexation d'un cation métallique en milieu aqueux, la stabilité du complexe obtenu dépend non seulement, du caractère donneur des différents ligands en compétition, mais aussi de l'acidité du cation métallique [15].

Des réactions compétitives peuvent avoir lieu d'une part, entre le ligand hydroxyle ( $OH^-$ ) (base de bronsted) et les ligands anioniques ( $X^{n-}$ ) (base de lewis), pour se coordonner au cation métallique, et d'autre part, entre le cation métallique (acide de lewis) et le proton  $H^+$  (acide de bronsted) pour se fixer aux ligands subsistant dans la solution [15].

Les conditions acido-basiques jouent un rôle déterminant dans l'obtention des produits de complexation [15].

##### 4.1) Concurrence entre $H_3O^+$ et $M^{n+}$ :

Le proton ( $H^+$ ) et le métal ( $M^{n+}$ ) se concurrencent pour se lier aux ligands (L) ou au groupement ( $OH^-$ ).

Si la concentration en proton  $H^+$  dans la solution augmente, l'équilibre suivant:



est déplacé vers la droite, [12].

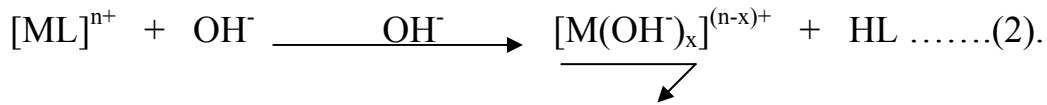
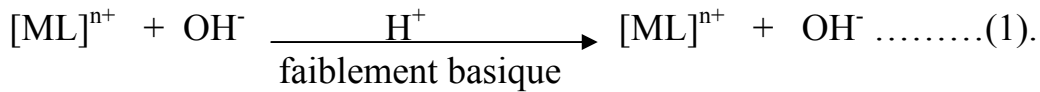
En général, la stabilité du complexe diminue en solution acide, [12].

##### 4.2) Concurrence entre L et $OH^-$ :

Le ligand  $OH^-$  est un concurrent pour les autres ligands ( $L^-$ ) pour se fixer au proton ( $H^+$ ) ou au cation métallique  $M^{n+}$ , [12].

Les ligands ( $L^-$ ) sont souvent des anions d'acides faibles qui sont protonés en milieu acide ou même faiblement basique, réaction (1), [12].

A pH élevé, où le ligand ( $L^-$ ) est déprotoné, la précipitation du cation sous forme  $[M(OH^-)_x]^{(n-x)+}$  est favorable, et dans ce cas les possibilités de formation du complexe  $[ML]^{n+}$  est réduite, réaction (2), [12].



La formation d'un complexe  $[ML]^{n+}$ , exige que le pH doit être choisi de telle sorte qu'il soit :

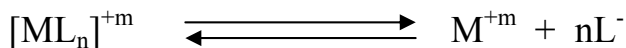
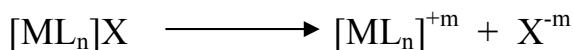
- Elevé pour que la concurrence entre  $M^{n+}$  et  $H^+$  soit faible.
- Faible, pour que la formation du complexe avec  $OH^-$  (précipitation des hydroxydes  $[M(OH)_x]^{(n-x)+}$  soit évitée, [12]

### 5] Stabilité des complexes de transition :

La dissociation des complexes peut être caractérisée par leur constante d'instabilité [11]. Plus cette dernière du complexe du départ est faible, moins il se dissocie (stable) et la possibilité de formation d'un nouveau complexe plus stable est réduite. Inversement, plus la constante d'instabilité du complexe du départ est grande, plus il se dissocie (instable) et la réaction de formation d'un nouveau complexe s'achève intégralement.

Les ions complexes ne peuvent se transformer entre eux aisément qu'à la condition que le complexe obtenu soit plus stable, autrement dit, que sa constante d'instabilité  $K_{inst}$  soit inférieure à celle du complexe de départ. [11].

Pour un sel complexe  $[ML_n]X$  d'un métal de transition donné  $M^{+m}$ , la constante d'instabilité est définie par, [11] :



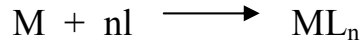
$$K_{inst} = [M^{+m}][L^-]^n / [ML_n]^{+m}.$$

La stabilité ou l'instabilité d'un complexe dépend d'un certain nombre de facteurs parmi lesquels on peut citer :

- La grandeur de la constante de stabilité ou d'instabilité du complexe.
- L'énergie d'activation de la dissociation ou de la formation du complexe.
- Le caractère inerte ou labile du complexe.
- L'effet chélate dans le complexe.

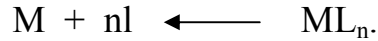


Un complexe est stable si l'équilibre :



est déplacé du côté des produits et la constante d'instabilité  $K_{ins}$  est faible, [12].

Par contre un complexe est dit instable si l'équilibre :



est déplacé du côté des réactifs et la constante d'instabilité  $K_{ins}$  est grande, [12].

Les complexes renfermant des ligands chélatants sont plus stables que les complexes avec des ligands unidentés. Les anneaux de chélate à cinq (ou six) membres sont les plus stables, [12].

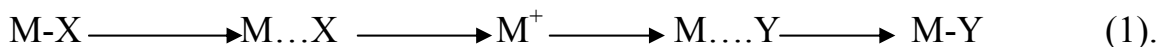
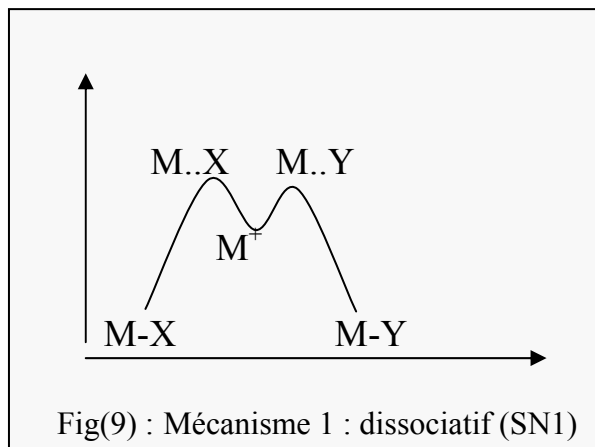
## 6] Mécanismes de la substitution dans les complexes de transition:

La réaction de substitution nucléophile peut procéder selon l'un des trois mécanismes simples : dissociatif, associatif et le mécanisme concerté ou de déplacement direct, [15].

### 6.1) La substitution dissociative :

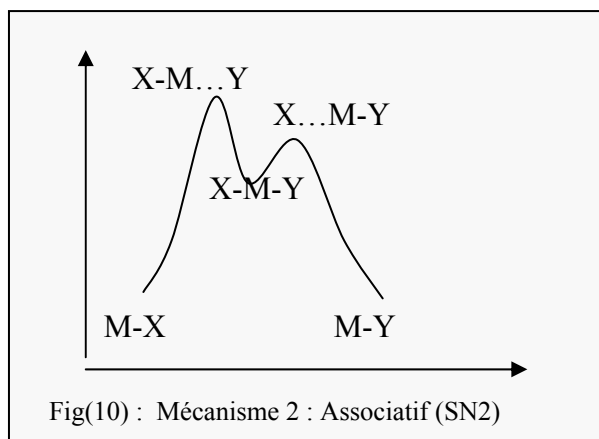
Il implique un mécanisme en deux étapes faisant intervenir initialement la formation d'un intermédiaire réactionnel à coordinence réduite.

La première étape, il y a rupture d'une liaison et la dissociation du groupe partant. Dans la deuxième étape du mécanisme, le groupe entrant complète la coordinence du cation (réaction 1), fig(9) [15].



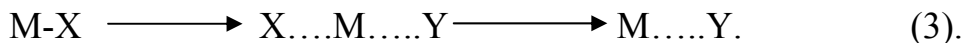
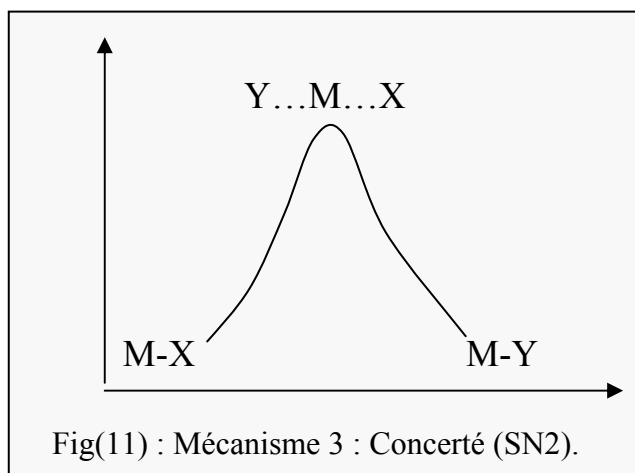
### 6.2) La substitution associative :

Il s'agit d'un processus en deux étapes, mettant en jeu la formation initiale d'un intermédiaire dans lequel la coordinence du cation est augmentée. La liaison avec le groupe entrant (première étape) précède l'élimination du groupe partant (deuxième étape), (réaction 2), fig(10) [15].



### 6.3) Mécanisme concerté, ou de déplacement direct :

La substitution procède en une seule étape dans laquelle le groupe entrant et le groupe partant participent à la fois à la formation de l'état de transition. La formation de la liaison avec le groupe entrant et la rupture de la liaison du groupe partant sont synchronisées, (réaction 3), fig(11)[15].



La réaction de substitution implique un nucléophile capable d'attaquer le cation métallique électrophile. Le cation doit aussi posséder un groupe coordonné susceptible d'être éliminé (groupe partant), [15].

L'attaque nucléophile du métal par un ligand n'est effective que si le cation peut subir cette attaque ; c'est à dire, si son caractère est suffisant, [15].

#### 6.4) Les groupes partants, les chélates et les effets de ligands :

Dans toute réaction de substitution nucléophile qui procède par un mécanisme dissociatif, le taux de substitution ou de réaction dépend de la nature du groupe partant, [10].

Dans une série spectrochimique donnée ; les ligands qui offrent moins de stabilité sont dits (groupe partant). Ils sont dissociés du complexe sous l'influence d'autres ligands de la même série, qui offrent plus de stabilité au complexe, [10].

Les ligands bidentés sont faiblement substitués que les ligands monodentés. De même, les ligands chélatants offrent une stabilité plus importante que celle offerte par les ligands monodentés. Ils sont difficilement dissociables du complexe, [10].

#### 6.5) Influence du pH dans les réactions de substitution:

Les complexes de chélates sont plus stables en raison de la présence de ligands chélatants autour du métal. Néanmoins, un milieu acide ou basique peut avoir des effets importants sur cette stabilité.

- La substitution en milieu acide peut être représentée selon le mécanisme suivant:  
Exemple :  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{X}]^{2+} + \text{H}_3\text{O}^+ \longrightarrow [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + \text{HX}$ .

Le mécanisme de substitution en milieu acide, est celui qui procède par protonation du ligand partant (X), [10].

La déchelation assistée d'un milieu acide, est la procédure la plus facile pour l'extraction du ligand, [10].

- La substitution en milieu basique peut être représentée selon le mécanisme suivant :

Exemple :  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{X}]^{2+} + \text{OH}^- \longrightarrow [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+} + \text{X}^-$ .

La déprotonation est la voie permettant une substitution très rapide de ligand partant comparativement à sa protonation en milieu acide, [10].

Les complexes de coordination (octaédriques) sont nombreux ; le mécanisme prédominant des réactions de substitution, semble être celui par échange dissociatif, [10]

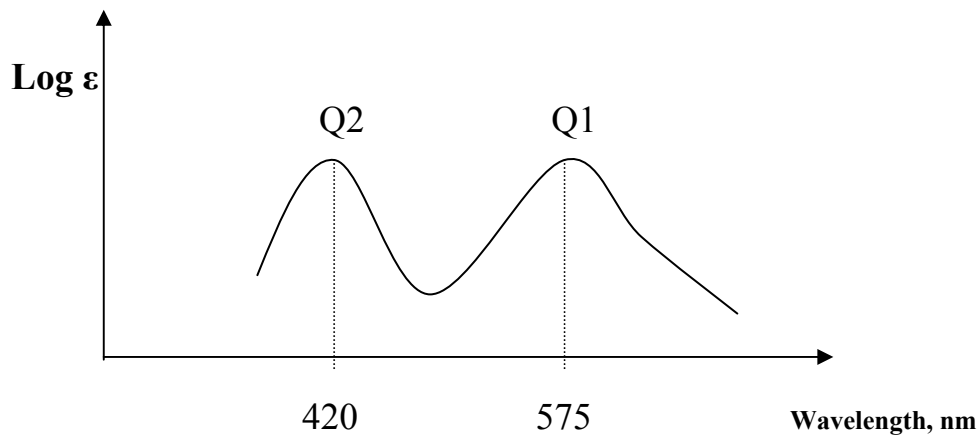
### 7] Phénomène de couleurs des solutions de complexes de transition (cas du chrome trivalent ( $\text{Cr}^{3+}$ )) :

Le chrome trivalent  $\text{Cr}^{3+}$ , a la structure électronique atteignant le niveau d'énergie M, définie par la sous couche  $d^3$  (trois électrons dans sa dernière sous couche  $d$ ).

En raison de l'action du champ électrique de ligands entourant le cation complexe, les orbitales atomiques de la sous couche  $d$  se séparent en deux niveaux d'énergie, (voir pages 21 et 22) :

Dans la partie du spectre visible des sels basiques de chrome, deux bandes d'absorption principales sont enregistrées respectivement au environs de 420nm et 575 nm. Le rapport d'intensité de ces deux bandes, est responsable de la couleur des solutions, [14][16].

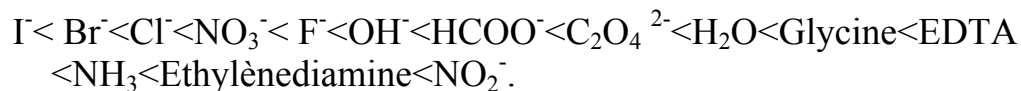
Un exemple de spectre d'absorption typique d'un complexe  $\text{Cr}^{3+}$  est illustré dans la figure(12) ci dessous, [16] :



Fig(12) : Spectre d'absorption typique d'un complexe de chrome  $\text{Cr}^{3+}$

Le changement de couleur peut être apporté par les ligands entourant l'atome du chrome dans le complexe. Selon leurs types, une variation du rapport d'intensité des deux pics Q1 et Q2 est produite, ce qui explique la multiplicité des couleurs des solutions. Ainsi, chaque couleur correspond à une résultante de ces deux composants, [14][16].

Dans la série spectrochimique suivante :



En partant de gauche à droite, chaque ligand décale les bandes d'absorption dans la direction d'une longueur d'onde plus courte que celle de son prédécesseur. Le décalage des bandes d'absorption est d'environ 20nm [16].

### **Conclusions :**

Dans la réaction de complexation des cations de transition (cas du chrome), de nombreux phénomènes se produisent. La formation de tel ou tel complexe ainsi que sa stabilité, dépendent de plusieurs facteurs tels que la nature des ligands et des cations (bases et acides de lewis) et leur compétition dans les conditions acido-basiques.

Dans la transformation de la peau en cuir, le chrome est utilisé comme substance de base. Au cours de ce processus, il est introduit sous forme d'un complexe basique renfermant un atome central (le chrome) et un certain nombre de ligands anioniques plus exactement ( $\text{OH}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) et subit plusieurs transformations tout au long du processus du tannage.

Ainsi l'atome de chrome, peut se trouver sous plusieurs formes ou espèces complexes et sous divers état d'oxydation, par suite de diverses réactions de complexation qui se produisent.

La basification des sels du chrome, est souvent accompagnée de multiples phénomènes tel que l'olation, la substitution de groupements hydroxyles liés au chrome par les carboxyles du collagène de la peau, ainsi que l'oxolation des complexes de chrome, qui se produit après leur fixation au collagène de la peau (tannage). Ces phénomènes, nous renseignent sur le caractère complexe de la liaison qui s'établit entre le collagène de la peau (à structure physique et chimique complexes) et les différentes formes complexes du chrome.

Cette étude sur les complexes de transition nous permettra sans aucun doute de mieux comprendre les différents phénomènes qui se produisent lors du tannage au chrome des peaux, et par voie de conséquence, maîtriser le phénomène inverse (détannisation), objet de notre étude.

**CHAPITRE III**

**TANNAGE AU CHROME DES PEAUX**

## **Introduction :**

Le présent chapitre est consacré à la théorie du tannage au chrome, la compréhension de ces différents mécanismes depuis le sel de chrome jusqu'à sa fixation sur la fibre du collagène pour mieux cerner la liaison chimique chrome-collagène.

Le procédé du tannage au chrome est le résultat de la combinaison d'un oxyde métallique avec les fibres du derme, qui donne naissance à un composé impuissant et résistant à l'eau bouillante. Le principe du tannage au chrome, c'est à dire, le mode de la fixation du chrome sur le collagène de la peau a fait l'objet de controverses et cela dès les premiers temps de sa mise en évidence.

### **1) Le chrome, origine et utilisations :**

Le chrome a été découvert vers 1797 par **Nicolas-louis Vauquelin**, professeur de chimie à l'école des mines de Paris. Il le tire d'échantillons de minerai en provenance de Russie. Le « plomb rouge ».

L'étymologie du nom vient du grec chroma signifiant couleur.

C'est un métal gris-acier qui résiste extrêmement aux agents corrodants ordinaires. Le métal pur a une couleur bleutée [17][18].

Les sels de chrome furent utilisés comme pigments pour la peinture, dans la teinturerie et dans le tannage des peaux, leur introduction dans la production d'acier s'est faite progressivement entre 1865 et 1900 [17][19].

Le chrome (Cr), dont le poids atomique relatif est de 52,0, fait partie de la quatrième période, avec un numéro atomique  $z = 24$ , qui se caractérise par le remplissage des sous couches 4s et 3d (éléments de transition) et du sixième (6) groupe pour les six (06) électrons de valence qu'il comporte [18][13][20].

Il est le septième élément le plus abondant sur terre, identifié dans plus de 40 minéraux de la croûte terrestre. La majorité du chrome trouvé dans les roches est trivalent [18]. Le minéral le plus important est la chromite  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  [18][20].

Il peut prendre plusieurs états d'oxydation, le chrome trivalent ( $\text{Cr}^{3+}$ ) et le chrome hexavalent ( $\text{Cr}^{6+}$ ) sont les seuls communs en milieu naturel [21][18].

**Éléments de transition : Groupe du chrome. [13] :**

Masse atomique relative : 51,9961  
Nombre d'oxydation : +3, +6  
Rayon atomique : 124,9 pm.  
Configuration électronique : [Ar] 3d<sup>5</sup> 4s<sup>1</sup>.  
Etat physique (20 c°) : Solide.

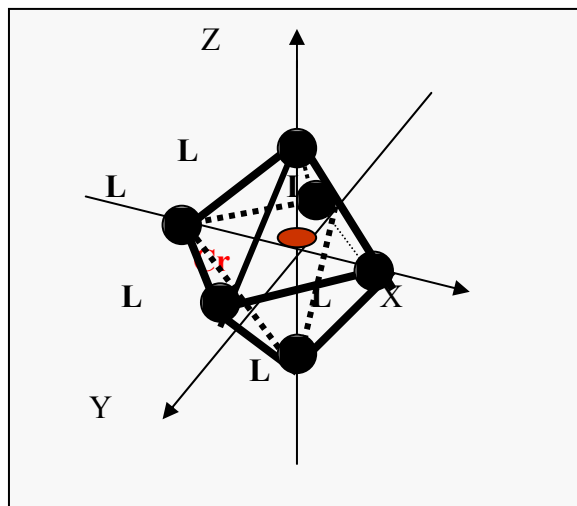
**Propriétés thermiques : [13].**

Point de fusion : 1907 c°.  
Point d'ébullition : 2671 c°.

**1.1) Structure du complexe de chrome trivalent :**

En plus de ses trois (03) valences principales, il possède trois (03) valences secondaires, ce qui lui offre au total six (06) valences de force attractive d'ions et de molécules à partir des solutions. Ces dernières peuvent être des molécules d'eau, des groupements hydroxyles et autres ligands capables de réagir et occuper une position de coordination avec le chrome. [22].

Selon **Werner** [16](voir chapitre 2), les complexes de chrome adoptent une structure octaédrique, leurs valences de coordination sont disposées sur les angles d'un octaèdre régulier, fig (1) :



Fig(1 ) Structure octaédrique du complexe de chrome selon Werner. (L: ligand)



## 1.2) Réactivité du cation $\text{Cr}^{3+}$ :

Les dérivés de l'oxyde de chrome et de l'acide chromique ou dichromique, sont les deux sels stables [11].

L'oxyde chromique en solution donne du chrome à l'état de cation trivalent  $\text{Cr}^{3+}$ , qui sous l'action de divers oxydants, se transforme aisément en chrome hexavalent et donne des anions chromiques tels que les ions chromate  $\text{CrO}_4^{2-}$  et les ions dichromiques comme les ions dichromate  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ .

Les couleurs vertes et violettes correspondent aux solutions de sels de chrome trivalent. Par contre la couleur jaune d'une solution, renseigne sur la présence des chromates. La couleur orange est le résultat d'une solution contenant des dichromates [11][23].

### a) Réaction d'oxydation :

**Chrome trivalent ( $\text{Cr}^{3+}$ ) en chrome hexavalent ( $\text{Cr}^{6+}$ ) :**

Elle peut être réalisée en milieu acide ou alcalin [11].

Milieu acide  $\longrightarrow$  Formation de  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ .

Milieu alcalin  $\longrightarrow$  Formation de  $\text{CrO}_4^{2-}$ .

#### - En milieu alcalin :

En milieu alcalin, il se trouve sous forme de chromite ( $\text{KCrO}_2$  ou  $\text{NaCrO}_2$ ); sa réaction d'oxydation peut être [11][24]:

- Avec ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ):



- Avec  $\text{KMnO}_4$ :



- En milieu acide :

Son oxydation peut être réalisée en présence de  $\text{KMnO}_4$  selon la réaction suivante[11] :



Le passage de l'ion chromate à l'ion bichromate peut être obtenu par action d'acide sulfurique, selon la réaction suivante [23][11] :

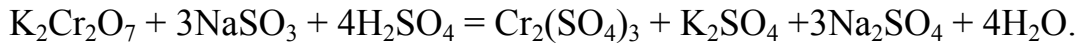


## b) Réaction de réduction :

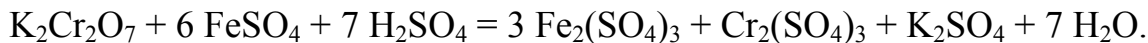
Chrome hexavalent ( $\text{Cr}^{6+}$ ) en chrome trivalent ( $\text{Cr}^{3+}$ ) :

Elle peut être réalisée par action de différents réducteurs, tels que  $\text{NaSO}_3$ ,  $\text{FeSO}_4$  et des composés organiques tels que, la glycérine et le glucose [11][24].

- Avec le sulfite de sodium  $\text{NaSO}_3$  :



- Avec le sulfate ferreux  $\text{FeSO}_4$  :



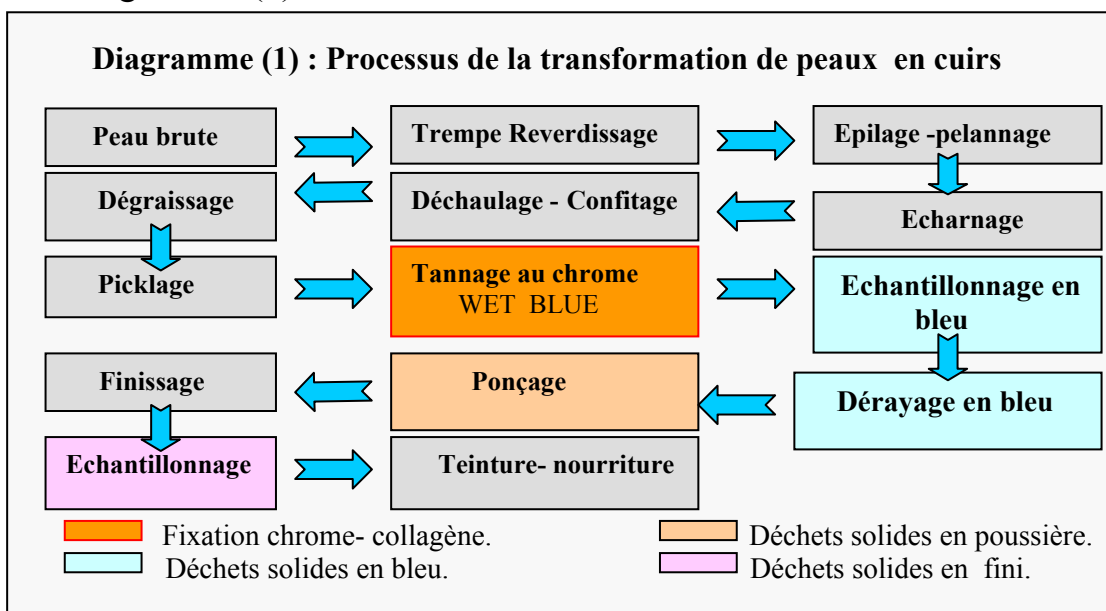
## 2) Le tannage au chrome des peaux :

La découverte du tannage au chrome est attribuée à **Knapp** en 1858. La première production commerciale du cuir au chrome est attribuée à **Augustus Schultz** de New York en 1884. Son procédé original était basé sur un tannage à deux bains, qui consistent à traiter la peau avec une solution de bichromate acide, suivi de la réduction ce dernier à l'état trivalent[22][16].

Actuellement, le tannage au chrome s'effectue en un seul bain [25][26].

C'est un traitement chimique qui s'effectue à l'aide de solutions tannantes à base de chrome. Elle consiste en une fixation du métal sur les fibres de collagène de la peau pour la transformer en un produit non putrescible [22][16][25][26][27].

Cette opération est l'étape principale du processus global de la transformation voir diagramme (1) ci dessous :



### 3) Théories du tannage au chrome :

Plusieurs théories relatives au tannage au chrome, ont été émises par de nombreux auteurs.

**Knapp** considère que le tannage est dû à l'enduction des fibres de collagène par l'agent tannant. **Elod** et **Astbury**, l'expliquent par la formation de complexes de chrome sous forme d'agrégats [27][16]. **Procter** et **Wilson**, ont expliqué que la fixation du tanin serait le résultat de la neutralisation de la charge négative du tanin par la charge positive du collagène [28][27].

**Stiasny**, considère que la fixation du tanin sur la peau, correspond à une adsorption de surface exercée par les fibres du collagène, sur le semicolloïde basique que constitue le tanin, suivi de sa polymérisation et sa déshydratation [27].

D'autres théories portant sur les types de groupements de la protéine de la peau, susceptibles de se fixer aux complexes de chrome, ont été également émises. A ce propos, **Thomas**, a montré que les groupes d'azote de la protéine jouent un rôle significatif dans le tannage au chrome[27].

**Gustavson**, de son côté, a envisagé la coordination de ces groupes comme facteur primaire et ne peut pas avoir lieu pendant le tannage. Il suppose que les groupements acides sont plus aptes à s'impliquer que les groupements basiques de la protéine et considère les groupements carboxyliques du collagène comme les principaux ligands dans le complexe du chrome [22][27][16].

### 4) Le sulfate chromique dans le tannage au chrome :

Le sel de chrome trivalent utilisé tel quel pour son action tannante sur la tripe est le sulfate chromique  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ , correspondant à l'oxyde  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  [23] [1] [25][26]. Il est presque le seul à permettre la réalisation d'un tannage progressif [1]. A l'heure actuelle, il présente une importance considérable dans la transformation des peaux en cuirs [1][23][26][25][22].

Le sulfate chromique en solution se comporte d'une manière particulière, ses propriétés et essentiellement son action tannante ne peut être expliquée sans faire appel à la théorie de **Werner** sur les sels complexes (chapitre 2)[23] :

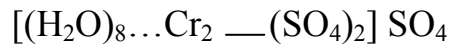
#### 4.1) Théorie de Werner :

Selon **Werner**, les sels chromiques (sulfate chromique) sont constitués de deux sortes d'ions [23][28] :

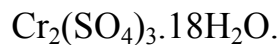
- 1- Un cation complexe, qui renferme en plus du chrome, un ou plusieurs radicaux acides ( $\text{SO}_4$ ) dissimulés à leurs réactifs.

2- Un ou plusieurs anions, constitués par des radicaux acides décelables par leurs réactifs.

L'ion complexe est conventionnellement représenté à l'intérieur de deux crochets, les anions décelables sont disposés à l'extérieur (voir formule ci dessous) :



Le sulfate de chrome est sous forme de cristaux coloré en violet et a pour formule [23][28] :

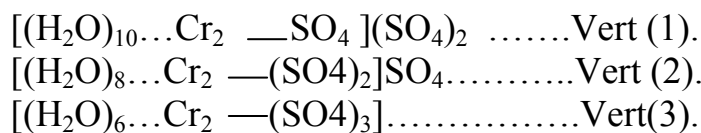


Ce sel introduit dans de l'eau à température ambiante subit une dissolution et donne une solution violette dans laquelle tout les ions  $\text{Cr}^{3+}$  et  $\text{SO}_4^{2-}$  sont décelables par leurs réactifs, ce qui nous permet de les représenter par la formule [23][28] :



La solution violette, chauffée à l'ébullition donne une coloration verte, cette couleur ne disparaît pas après refroidissement.

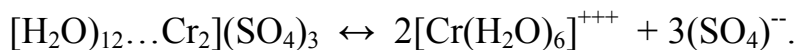
La mise en évidence de la présence des radicaux  $\text{SO}_4^{2-}$ , n'est obtenu que partiellement, ce qui signifie qu'un nombre de ces radicaux sont entrés dans le cation complexe et sont devenu non décelable à leurs réactifs, cela nous laisse prévoir aussi un certain nombre de complexes, tels que [23][28] :



**4.2) Ionisation dans les solutions de sulfates chromiques.**

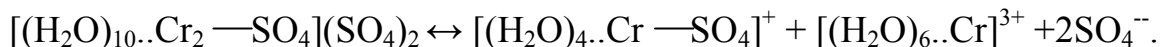
La dissociation se déroule, pour l'ensemble des sulfates suscités, de la manière suivante [23][28] :

- Sulfate violet, L'ionisation est selon l'équilibre qui suit :



On a donc deux cations identiques et trois anions  $(\text{SO}_4)^{-}$ .

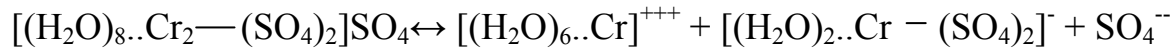
- Sulfate vert (1), L'ionisation est selon l'équilibre suivant :



Dans ce cas il y a la présence de deux (2) ions  $\text{SO}_4^-$  et deux cations renfermant le chrome.

Le premier cation contient un radical  $\text{SO}_4^-$  et ne comporte qu'une charge positive, le deuxième ne renferme pas d'anions  $\text{SO}_4^-$  et possède trois (03) charges positives.

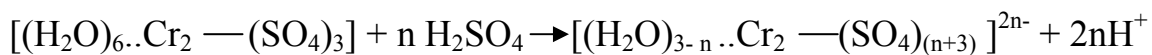
- Sulfate vert (2), L'ionisation est selon l'équilibre suivant :



Dans ce cas l'ionisation donne un anion  $\text{SO}_4^-$  et un cation dépourvu de radicaux et contenant trois charges positives, l'autre un anion avec une charge négative renfermant le chrome et deux (02) radicaux  $\text{SO}_4^-$  et dans ce cas une partie du chrome appartient à un anion complexe et sera masquée à ses réactifs[23][28].

Le sulfate vert (3) est non ionique, mais par acidification, il se transforme en divers ions complexes anioniques, c'est à dire chargé négativement, ce qui entraîne le masquage du chrome à ses réactifs [23][1][28].

En fonction de la quantité d'acide, on obtiendra :



$n = 1, 2, 3$  .

$n=1$  ; on obtient l'acide chromomonosulfurique.

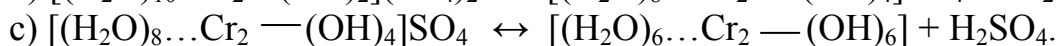
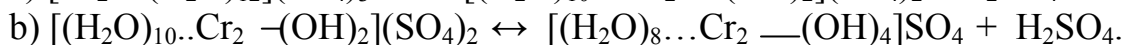
$n=2$  ; on obtient l'acide chromodisulfurique.

$n=3$  ; on obtient l'acide chromotrisulfurique.

#### 4.3) Hydrolyse des sulfates chromiques en solution : [23][1][28].

Ils s'hydrolysent en solution dans l'eau en donnant des sulfates basiques et de l'acide sulfurique selon les réactions suivantes :

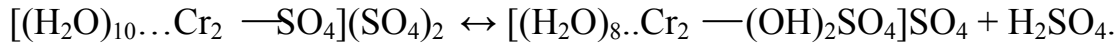
- Dans le cas de sulfate violet : Son hydrolyse, se fait selon les équilibres successifs ci dessous :



- Dans le cas des sulfates verts :

En solution dans l'eau, ils subissent une hydrolyse conformément aux équilibres ci-dessous :

Pour le sulfate vert (2) :



Pour le sulfate vert (3) :



#### 4.4) Basification et basicité des solutions de sulfate chromique :

##### 4.4.1) Notions de basicité :

Dans une solution de sulfate basique de chrome, une partie des atomes du chrome est liée au groupement  $(\text{OH}^-)$ , l'autre au groupement  $(\text{SO}_4^{--})$ . Le pourcentage des liaisons de valence principales du chrome en solution, accompagnées de groupement  $(\text{OH}^-)$ , est appelé la basicité de la solution [23][1][28].

$$\text{Basicité} = (\text{Cr lié à OH}^-) \cdot 100 / (\text{Cr total})$$

L'acidité d'un sulfate basique de chrome représente le pourcentage du chrome total lié au groupement  $(\text{SO}_4^{--})$  [23][1][28] :

$$\text{Acidité} = (\text{Cr lié à SO}_4^{--}) \cdot 100 / (\text{Cr total}).$$

Exemples :

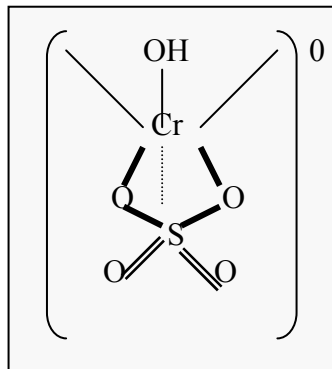
$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$  ; tout le chrome est lié à  $\text{SO}_4^{--}$ ,  $B = 0\text{S}^\circ$ ,  $A = 100\text{S}^\circ$ .

$(\text{OH})_2\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_2$   $\left[ \begin{array}{l} 1/3 \text{ de chrome est lié à OH}^- \\ 2/3 \text{ de chrome est lié à SO}_4^{--} \end{array} \right. \left. \begin{array}{l} B = 33,33\text{S}^\circ, \\ A = 66,66\text{S}^\circ. \end{array} \right.$

$(\text{OH})_4\text{Cr}_2(\text{SO}_4)$   $\left[ \begin{array}{l} 2/3 \text{ de chrome est lié à OH}^- \\ 1/3 \text{ de chrome est lié à SO}_4^{--} \end{array} \right. \left. \begin{array}{l} B = 66,66\text{S}^\circ, \\ A = 33,33\text{S}^\circ. \end{array} \right.$

$\text{Cr}_2(\text{OH})_6$  tout le chrome est lié à  $\text{OH}^-$ ,  $B = 100\text{S}^\circ$ ,  $A = 0\text{S}^\circ$ .

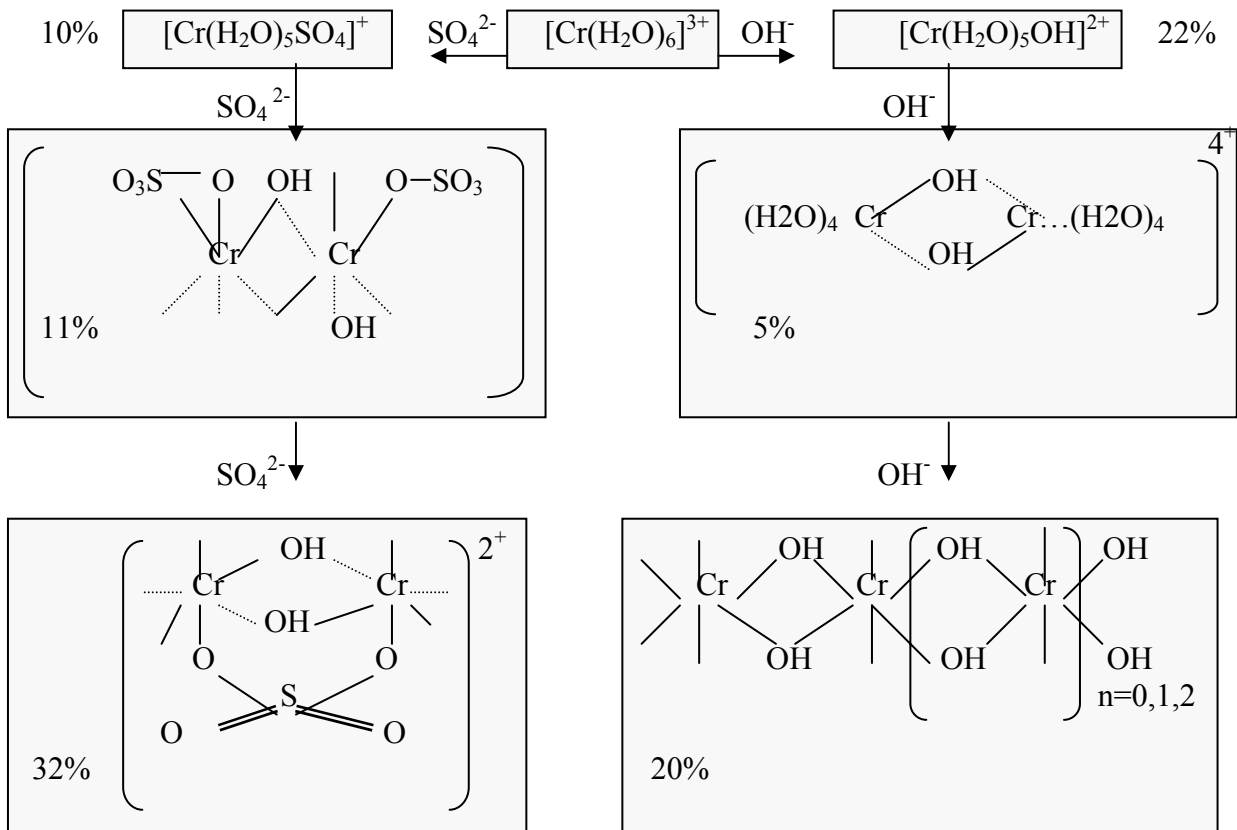
Le sulfate chromique utilisé dans le tannage au chrome est généralement d'une basicité se situant entre 33 % et 45% [22][16]. (voir la formule ci dessous) :



33% basicité (sulfate chromique).

66% acidité des sulfates.

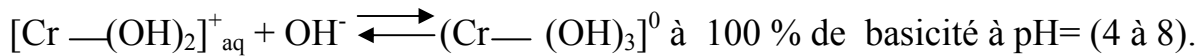
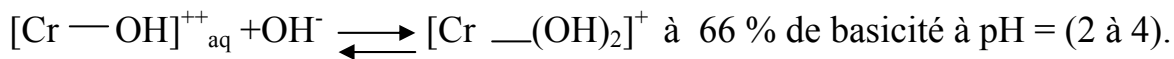
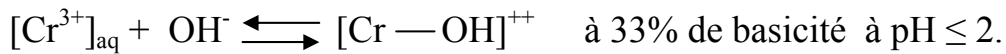
Dans une solution de sulfate basique de chrome à 33%, une dizaine (10) d'espèces complexes ioniques et non ioniques peuvent coexister[16][25][29]. Le schéma ci dessous nous donne quelques exemples :



#### 4.4.2) Etude de la basification :

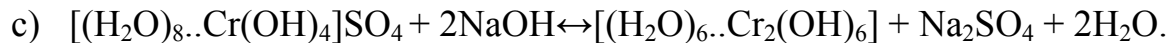
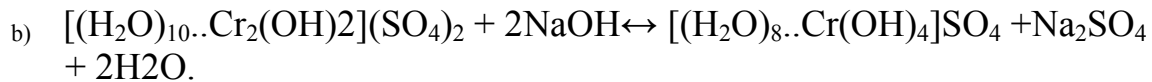
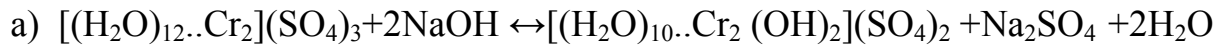
Elle sert à créer une association entre les groupements hydroxyles ( $\text{OH}^-$ ) et le chrome. Elle influence de façon prédominante les propriétés tannantes d'une solution de sel de chrome [23][1][28][16][22].

Le chrome trivalent ( $\text{Cr}^{3+}$ ) en solution possède une forte attraction pour les ions hydroxyles ( $\text{OH}^-$ )[22][16]. La réaction peut être décrite selon trois étapes de réactions successives[22] :



Lors du tannage au chrome, la basification des sulfates chromiques en solution dans l'eau est obtenue, en utilisant des agents basifiants tels que l'hydroxyde de sodium ( $\text{NaOH}$ ) ou le carbonate de sodium ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) [23][1][28].

##### **Basification au moyen de l'hydroxyde de sodium $\text{NaOH}$ :**

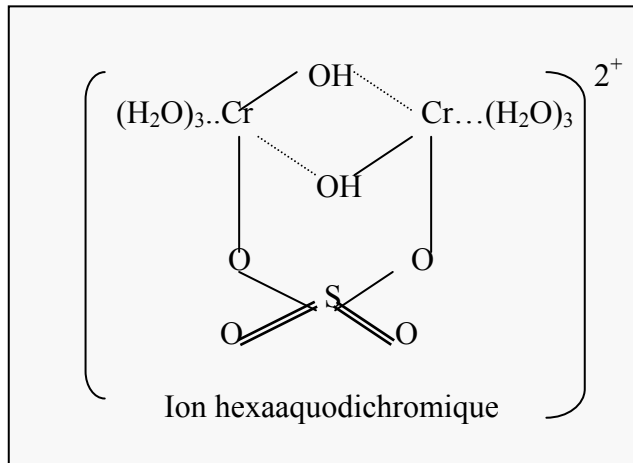


Elle est accompagnée de multiples réactions chimiques successives et utiles pour l'accomplissement du tannage, à savoir le phénomène de l'olation, l'olification et l'oxolation des molécules complexes de chrome après leur pénétration dans la peau [23][1][28].

##### **a) Olation :**

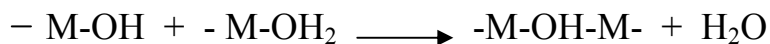
**Kawamura, Wada, Indubala et Ramaswamy** ont isolé et identifié à partir d'une liqueur de sulfate basique de chrome, plusieurs complexes mono et binucléaires. Dans certains complexes binucléaires, les atomes de chrome sont connectés par la formation de pont hydroxo (pont olique) (voir la formule ci dessous) [16].





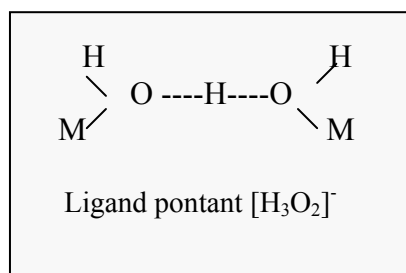
Le ligand  $\text{OH}^-$  joue le rôle de groupe entrant dans la réaction de substitution nucléophile et ne subit qu'un changement de coordinence, en passant de la situation de ligand terminal dans un monomère à celle de ligand pontant, dans un espace condensé. [15][30][16][22][29].

La réaction d'olation entre des formes aquahydroxo s'écrit schématiquement :



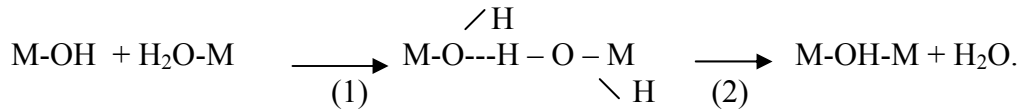
La réaction met en jeu l'élimination du ligand aquo et la cinétique est gouvernée par la labilité de la liaison  $\text{M-OH}_2$  qui est en général élevée [15][30][16][22][29].

L'étude structurale de composés condensés du  $\text{Cr}^{3+}$ , cation fortement stabilisé par le champ de ligand en symétrie octaédrique, révèle l'existence du ligand pontant  $[\text{H}_3\text{O}_2]^-$  de structure montrée ci dessous [15][30] :



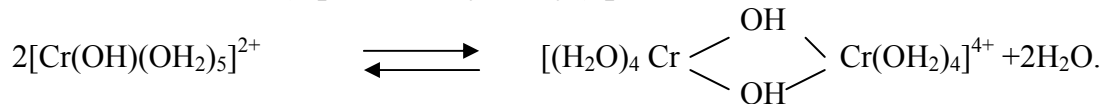
Ce ligand est formé par liaison hydrogène forte entre le ligand  $\text{OH}^-$  de l'un des partenaires et le ligand  $\text{H}_2\text{O}$  de l'autre.

Le ligand  $[\text{H}_3\text{O}_2]^-$  est instable, son existence montre que l'olation procède selon un mécanisme associatif : avec formation d'un complexe à sphère externe à l'état de transition [15][30].

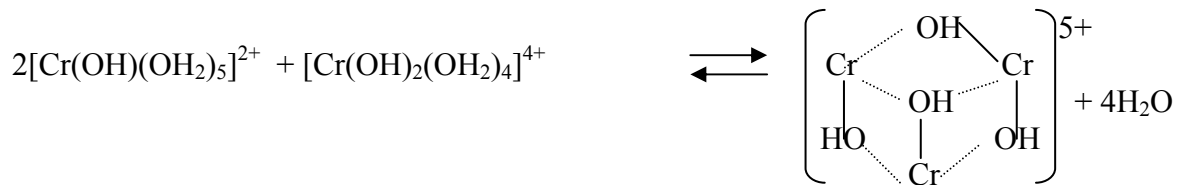


La première étape est suivie de la rupture de la liaison  $\text{M-OH}_2$  et de l'élimination du ligand aquo, ainsi :

- Le chrome  $\text{Cr}^{3+}$  (aquomonohydroxyl) par olation donne un dimère :



- Le chrome  $\text{Cr}^{3+}$  (aquomonohydroxyl) avec le chrome aquodihydroxo donne :

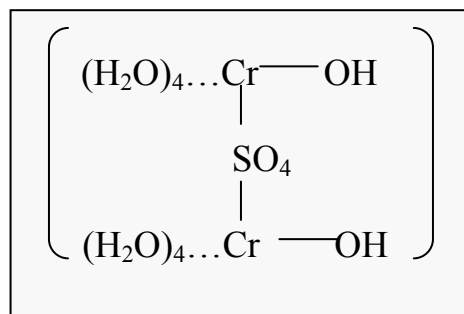


#### b) Olification :

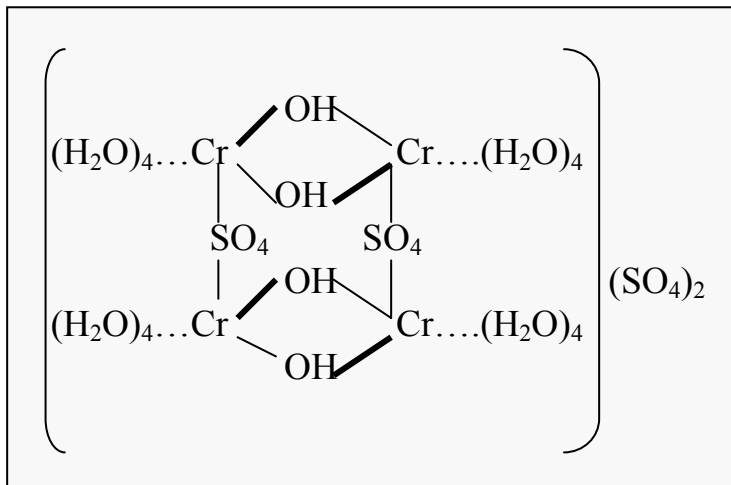
Les sulfates basiques du chrome en solution se polymérisent et se transforment en produits de masse moléculaire élevée (formation de produits ayant les formes suivantes) [1][23][28][29] :

Considérant la molécule de départ un sulfate vert tel que :

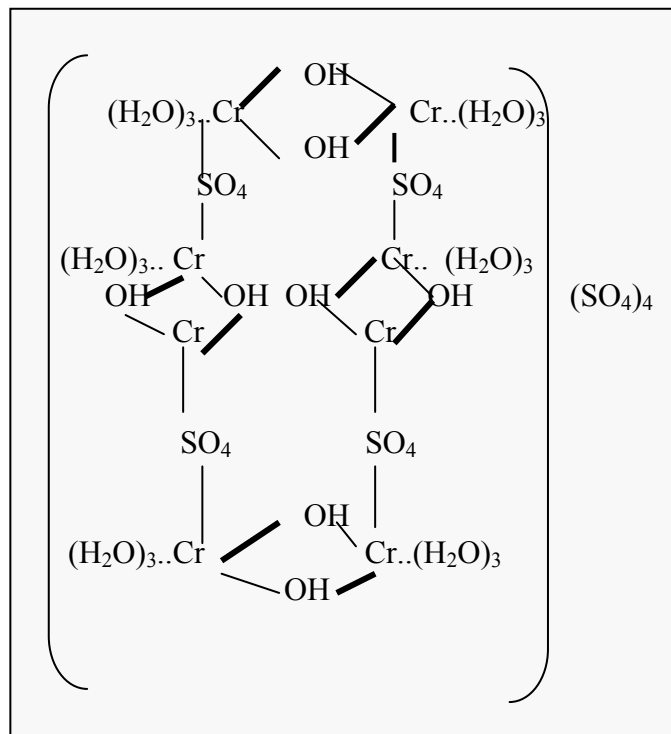
$[(\text{H}_2\text{O})_8 \dots \text{Cr}_2 - (\text{OH})_2 \text{SO}_4] \text{SO}_4$  et qui peut être présenter sous la forme suivante :



Nous obtenons le produit de polymérisation ci-dessous :



Qui pourrait encore s'olifier d'une manière plus complexe, pour donner un produit tel que présenté ci-dessous:

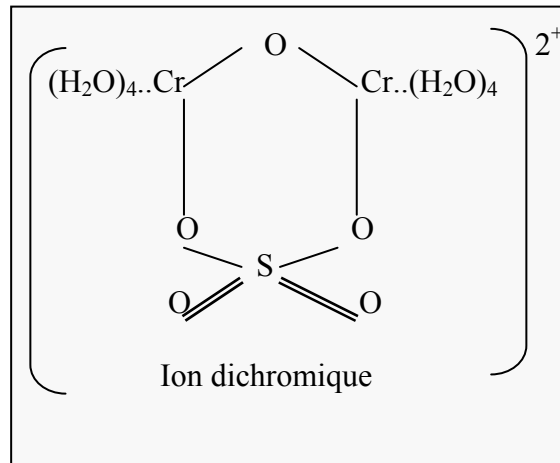


La polymérisation (olation et olification) des sulfates basiques du chrome en solution est d'autant plus rapide que le sel est basique. Le pouvoir tannant du sulfate basique augmente avec l'élévation de la masse moléculaire [23][1][28][26][16][30][22][29][31].

c) Oxolation :

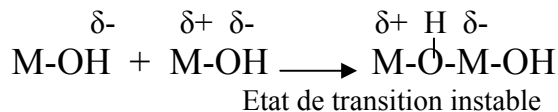
Ce phénomène engendre la formation de ponts oxo entre les cations de chrome [15][30][22][16][29].

Il a été très tôt mis en évidence par **Indubala** et **Ramaswamy** qui ont isolé et identifié à partir d'une liqueur, des complexes de chrome binucléaires dont lesquels les deux atomes de chrome sont reliés par des ponts oxiques (voir figure ci dessous) [16].

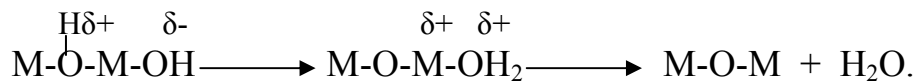


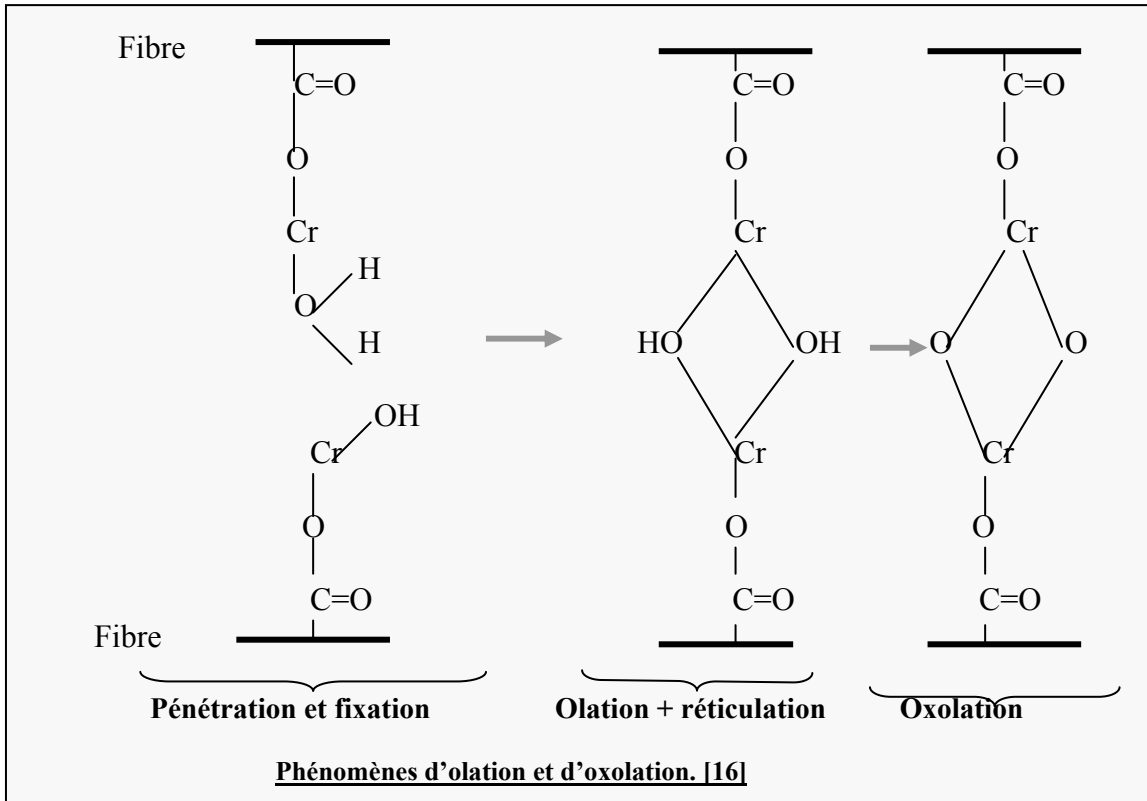
Il semble probable que cette réaction, procède globalement selon un mécanisme associatif (SN2) qui peut être décomposé en deux étapes (voir mécanismes ci dessous) [30][15][29] :

1) Addition nucléophile avec formation d'un pont ol :



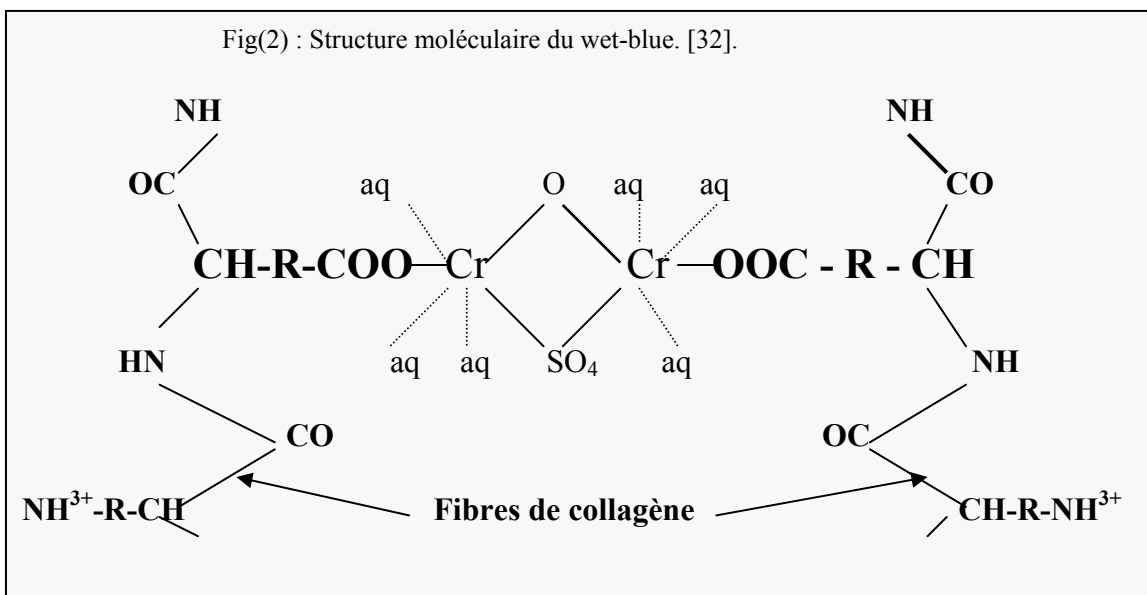
2) Transfert du proton depuis le pont ol vers un ligand OH<sup>-</sup> terminal pour former un ligand aquo éliminable:

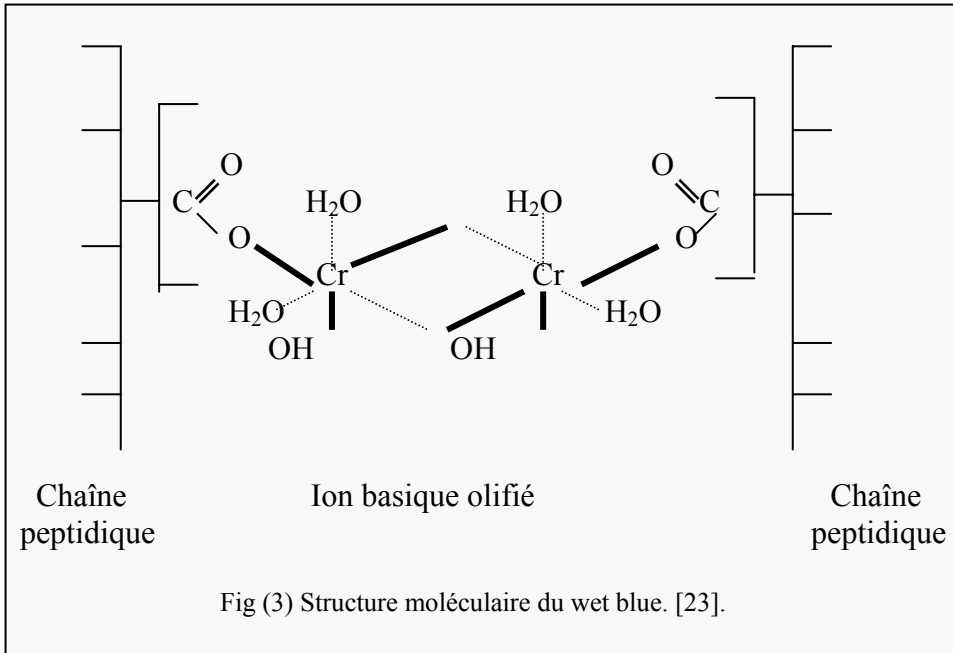




### 5) Mécanisme probable du tannage au chrome :

Les nombreuses théories du tannage au chrome relevées dans la littérature, sont plus ou moins satisfaisantes [23], mais la plus susceptible d'expliquer le mode de fixation du chrome dans la peau, se base sur la formation de liaisons entre les groupements hydroxyles de chrome et les groupements carboxyliques du collagène [23][26][22][16][27][30][29][32], voir fig (2) et fig (3).





Lors du tannage, les sels de chrome occupent complètement les espaces interfibrillaires. En effet suite à l'olification (élévation de la basicité), ils se transforment en agrégats insolubles d'une grande masse moléculaire qui se fixent dans ces espaces par absorption. Les chaînes protéiques deviennent si fortement réticulées que la peau tannée, aura une température de rétraction plus importante qu'avant le tannage [23][22][26] [27][30][29].

Après un séchage prolongé, le tannage devient plus stable, par suite du départ des protons ( $H^+$ ) et l'apparition de la forme oxo du composé complexe [22][16][27] [30][29].

## 6) Conséquences du tannage au chrome sur les propriétés du collagène :

### 6.1) Modification du point iso électrique :

Lors du tannage, la structure et les propriétés chimiques du collagène changent considérablement, les modifications peuvent être illustrées par la variation du point iso électrique [32].

Il peut être augmenté ou abaissé selon la charge du complexe du chrome fixé par la protéine [27].

## 6.2) Résistance à l'attaque enzymatique :

La seule coordination des groupes carboxyliques des chaînes latérales au chrome peut être suffisante pour conférer l'inaltérabilité des fibres du collagène [27].

**Gustavson**, a montré que la résistance à la dégradation par les enzymes est liée à la stabilité thermique (la formation de ponts stables est un facteur déterminant).

L'effet du tannage sur l'hydrolyse enzymatique est significatif, tableau (1) ci dessous [16] :

Tableau (1) : Taux d'hydrolyse du collagène tanné et non tanné par la papaine et la trypsine.

Collagène	Papaine pH : 5.9	Trypsine pH : 8.
Collagène non tanné	85%.	73%
Collagène tanné au chrome	2 %	4%

Le tannage au chrome, transforme la peau, initialement putrescible, en un matériau très stable et résistant à l'attaque bactérienne et enzymatique [33].

## 6.3) Température de rétraction :

Le tannage au chrome est considéré complet, quand la température de rétraction est de l'ordre de 94 C° à 97 C° [22].

Avant le tannage au chrome, la température de rétraction de la peau en tripe dans l'eau chaude se situe entre 40 et 45 C° [2][22][33].

## 6.4) Hydrolyse acide et basique du collagène :

Le tannage au chrome offre au collagène plus de résistance à l'hydrolyse par les acides [16], mais sa résistance est très faible à l'hydrolyse alcaline.

L'influence d'acides forts sur le collagène tanné et non tanné, a été étudiée [16]. Les acides forts hydrolysent rapidement le collagène natif, mais réagit lentement avec le collagène tanné. [16].

## 7) Caractéristiques physico-chimiques du déchet au chrome :

Les propriétés chimiques et la composition des déchets de cuirs au chrome (wet blue) ont été analysées [34][6][35]. Les résultats sont portés dans le tableau(2) ci dessous :

---

Tableau (2)

**Caractéristiques physico-chimiques des déchets au chrome « wet blue »**

<i>Humidité (%)</i>	<i>53,51</i>
<i>Oxyde de chrome (%)</i>	<i>4,4</i>
<i>Azote (%)</i>	<i>14,54</i>
<i>pH</i>	<i>3,56</i>
<i>Température de rétraction(c°)</i>	<i>&gt;100</i>

---



## **Conclusion :**

Lors de la basification au niveau du tannage au chrome, divers phénomènes chimiques se produisent. Il s'agit des mécanismes d'olation et d'olification (polymérisation), qui génèrent des molécules complexes tannantes d'un très grand poids moléculaire. Le phénomène d'oxolation au sein de ces molécules complexes intervient après leur fixation au collagène de la peau. Cette fixation entraîne la modification profonde des propriétés physico-chimiques initiales de cette dernière et sa transformation en un matériau très stable.

Ce type de phénomène peut s'expliquer par le rôle primordial que peuvent jouer les groupements carboxyliques du collagène et hydroxyles des complexes de chrome.

L'action du chrome s'avère plus protectrice que dénaturante pour le collagène natif de la peau. Cette dernière se rétracte sous une température de l'ordre de 40C° à 45C°, tandis que le collagène tanné peut résister à une température de l'ordre de 100C°, en plus de sa résistance à l'attaque enzymatique et à l'hydrolyse.

Les déchets de peaux tannés au chrome, sont rejetés en quantité considérable dans les décharges publiques. Ils constituent de ce fait une menace réelle pour l'environnement et la santé humaine.

Ces dernières décennies, de nombreuses études sur la toxicité du chrome et les effets de l'incinération de ces déchets au chrome « wet blue », ont été réalisées.

Le chapitre qui suit, est consacré à la présentation des résultats importants de ces recherches, obtenus dans le domaine et pouvant constituer des arguments indéniables pour l'introduction de nouvelles méthodes de traitement de ces déchets plus écologiques.

## **Chapitre IV**

# **Toxicité du chrome. Effets de l'incinération des déchets de cuir au chrome et tentatives de valorisation**

## **Introduction :**

Le processus de fabrication du cuir au chrome engendre des quantités importantes en rejets liquides et solides de diverses natures.

Dans notre travail, nous nous sommes intéressés plus particulièrement aux déchets de cuirs au chrome (dérayures, copeaux) présentant une teneur en chrome de l'ordre de 4%.

Jusqu'à présent, plusieurs tentatives de valorisation de ces déchets à l'état brut, ont été menées. Les solutions proposées ne sont pas efficaces, car elles ne tiennent pas compte de l'aspect environnemental.

Par exemple, l'incinération est perçue favorablement, car elle serait capable de réduire considérablement le volume des déchets.

Cependant, ses résidus, sous l'effet des bactéries et des intempéries, constitueront des sources de pollution plus néfaste pour l'environnement, sans oublier les émanations de gaz toxiques (création d'une autre forme de pollution).

Des études d'impacts environnementaux de l'incinération de ces déchets, sur la santé humaine, l'eau, le sol, les micro-organismes, les végétaux et les animaux ont été menées, afin de mettre en exergue les risques de toxicité par le chrome et son pouvoir polluant en général. Tel est le but du chapitre qui suit.

## 1) Présence du chrome dans l'environnement :

Le chrome est un élément présent dans l'environnement surtout à l'état trivalent ou hexavalent [18][36][19]. Ces formes possèdent chacune des propriétés particulières (solubilité, toxicité ...)[37].

Son rejet est dû essentiellement à ses multiples utilisations dans diverses activités industrielles parmi lesquelles on peut citer la métallurgie, la chimie, la pharmacie, l'énergie, production d'aciers inoxydables et réfractaires (comme la brique, le mortier), les pigments, la préservation du bois, le tannage des cuirs [37][18][36][38][39][19] etc.

En 1994, au Canada, on a estimé que des déchets contenant plus de 5.000 tonnes de chrome sous diverses formes sont éliminés chaque année. Au courant de l'année 1988, les incinérateurs produisaient des cendres contenant environs 830 tonnes de chrome, rejetées en partie dans le sol[18].

## 2) Devenir du chrome :

### 2.1) Dans les sols :

La migration du chrome dans l'environnement est difficile à prévoir. Elle est fonction de nombreux paramètres tel que la forme chimique initiale du chrome, la perméabilité du sol, sa porosité, son pH, sa composition minéralogique, sa teneur en matières organiques ainsi que la température et l'activité biologique [37][19][40][41][36][18].

Le chrome trivalent moins mobile et non toxique [20][19][36], forme des oxydes, des hydroxydes chromiques ( $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  polynucléaires insolubles [20][18][37] et peut s'accumuler et persister dans le sol. Sa bio-disponibilité par les organismes vivants est limitée [18]. Dans les conditions anaérobies, le chrome hexavalent Cr(VI), est réduit en chrome trivalent Cr(III) [20][18][19].

### 2.2) Dans les eaux :

Le chrome hexavalent dans les eaux de surface aérobie, est soluble et peut persister sous forme d'oxyacides ou d'anions, tels que, chromates  $\text{CrO}_4^{2-}$ , hydrochromate  $\text{HCrO}_4^-$ , dichromates  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , polychromates  $[\text{Cr}_n\text{O}_{3n+1}]^{2-}$ , peroxochromates  $\text{HCrO}_6^-$ . Il est biodisponible par les organismes vivants [18].

Il a été montré que le Cr(III), peut être oxydé en chrome Cr(VI) toxique par l'intermédiaire d'oxydants comme H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> qui se forme photochimiquement dans les eaux de surface [19][18][38][36][42].

### **2.3) Dans l'atmosphère :**

Le chrome rejeté dans l'atmosphère à partir de diverses sources telle que l'incinération des déchets solide, est sous forme hexavalent [37].

La taille des particules de chrome dans l'air étant un paramètre plus effectif de ses effets biologiques sur l'environnement. Il peut atteindre les alvéoles pulmonaires, véritables échangeurs air/sang ainsi que tous les organes, ce qui fait de la voie respiratoire une voie de contamination très efficace [37].

### **3) Toxicocinétique :**

Dans les sciences environnementales, le chrome fait partie des métaux lourds associés aux notions de pollution et de toxicité[37].

Les composés du chrome hexavalent traversent les membranes biologiques plus facilement que les composés trivalents [18][36][19][40][38][41][43]. Les chromates sont toxiques même en concentrations relativement faibles [19].

Une étude portant sur la mutagenicité et concérogénicité des sels de chrome (trivalent et hexavalent) [41] , a révélé que le chrome hexavalent K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, utilisé à 0,05 M présente un pouvoir mutagenique très net, par contre le chrome trivalent CrCl<sub>3</sub> utilisé dans les même conditions et à la même concentration ne présente aucun signe ou effet mutagenique [41].

L'absorption du chrome est plus prononcée par voie d'inhalation. Il a été montré que la proportion absorbée est de 12 à 30 % du chrome (hexavalent et trivalent)[18]. Une partie du chrome hexavalent est réduite en chrome trivalent par l'épithélium pulmonaire qui participe ainsi à des liaisons spécifiques qui engendre des compositions toxiques[40][18][36].

#### **4) Effets des composés de chrome :**

##### **4.1) Effets Sur les animaux de laboratoire :**

La toxicité des composés de chrome dépend principalement de leur valence et de leurs propriétés physico-chimiques[18].

L'analyse du foie et des reins des rats après avoir consommé pendant six mois deux types d'eau contenant du  $K_2CrO_4$  et du  $CrCl_3$  à des concentrations de 25 ppm [44][25], a révélé que le groupe de rats ayant absorbé le chromate ( $K_2CrO_4$ ) a eu une quantité moyenne de chrome dans les tissus d'environ neuf (09) fois plus grande que celle trouvée dans le groupe de rats ayant absorbé le chrome trivalent ( $CrCl_3$ )[44]. En conséquence, le chrome hexavalent, une fois ingéré doit être considéré potentiellement plus dangereux que le chrome trivalent [44].

Une étude comparative des effets du chrome hexavalent ( $K_2Cr_2O_7$ ) et trivalent ( $Cr_2(SO_4)_3$ )[43], sur les testicules de souris (mâle et femelle) a révélé que proportionnellement à la concentration des deux produits, le chrome hexavalent présente une action plus prononcée que le chrome trivalent [43].

De nombreuses autres études de génotoxicité, menées sur les animaux de laboratoire, ont montré que les composés de chrome hexavalent ont donné régulièrement des résultats positifs [36][18][40].

##### **4.2) Effets Sur les humains :**

La cancérogénité des composés du chrome a fait l'objet de recherche dans une vaste gamme de populations exposées en dehors ou en milieu de travail[18][40].

Une relation entre l'exposition au chrome hexavalent et les cancers de l'appareil respiratoire et des reins a été constamment observée, dont l'incidence est en relation directe avec la durée de l'exposition[18][40] [36][38][39].

###### **4.2.1) Population :**

Le chrome contenu dans l'environnement (eau, air, sol) peut se retrouver dans la chaîne alimentaire et entraîner la contamination de l'homme [37].

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 [37].

En 1987, dans un village de chine, la mortalité imputable au cancer du poumon et de l'estomac a révélé un nombre de décès élevé, dû à l'eau potable qui contenant des concentrations élevées en chrome hexavalent[18].

#### **4.2.2) Travailleurs de la tannerie-mégisserie:**

Une analyse rétrospective de mortalité a été menée sur 9365 individus employés dans deux tanneries dans le Minnesota et le Wisconsin (USA) en date de 1940 et qui a été suivie jusqu'à la fin de 1982 [25][45]. Les causes principales de décès de 1582 travailleurs sur cette période, a révélé que le cancer en général est classé en deuxième position comme cause de mortalité. Un chiffre de décès de l'ordre de 282 sur les 1582 ont été mort pour cause de cancer, environs 17,8% [45].

Des affections respiratoires, comprenant des ulcérations nasales, la toux, des éternuements, des irritations et saignement du nez, des bronchites et des diminutions de la fonction pulmonaire, ont été signalés chez des travailleurs exposés à des concentrations de chrome hexavalent de seulement 2 à 20 µg/m<sup>3</sup>[18].

#### **4.3) Ecotoxicologie :**

Plusieurs travaux consacrés à l'étude des effets de composés du chrome sur les groupes de populations et les espèces autres que l'homme ; ont été menés [18].

##### **4.3.1) Effets sur les organismes vivants aquatiques :**

Les organismes vivants aquatiques sont sensibles au chrome trivalent et hexavalent.

Au cours de tests effectués sur des bactéries, algues, daphnies et poissons, le Cr(VI) se révèle plus toxique quelle que soit l'espèce considérée [40]. Il traverse rapidement les branchies et touche les organes comme le foie, les reins et la rate et s'accumule facilement dans ces organismes [41][18].

Le chrome trivalent est toxique, par suite de son dépôt en grandes quantités dans les branchies, qui entraînent des lésions tissulaires[18]

#### **4.3.2) Effets 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[18].

Des études ont révélé que le chrome hexavalent est plus toxique que le chrome trivalent vis à vis des végétaux [36][18]. Néanmoins, la présence dans le sol de teneurs en chrome trivalent de l'ordre 150 µg/g(p.s) ou davantage peut inhiber la croissance des espèces végétales sensibles [18].

#### **5) Essais de valorisation des déchets au chrome :**

Depuis plusieurs décennies, les rejets solides au chrome constituent une véritable problématique environnementale. De multiples initiatives visant à éviter ou à atténuer les impacts environnementaux des ces rejets ont été prises.

Ainsi, ces derniers ont été à travers le temps, orientés vers des utilisations et valorisations telles que :

##### **a) Engrais dans l'agriculture :**

Des boues d'épuration au chrome ont été traitées par épandage et utilisé dans l'agriculture, pour leur richesse en matières azotées qui constituent des engrais assimilables par les plantes[40][46][47]. Néanmoins leur utilisation dans ce domaine doit être prudente (leur teneur en chrome ne doit pas être nuisible).

Ce procédé est très peu utilisé à travers le monde en raison de la législation relative aux spécifications admissibles pour une utilisation agricole[40].

##### **b) Matériaux de renfort (Synderme) :**

Les déchets de dérayure et copeaux au chrome (tannés) générés en grandes quantités, sont traités chimiquement et transformés en un matériau possédant des propriétés mécaniques moyennes, appelé synderme, utilisé comme renfort et composant interne d'articles manufacturiers [46]. Ce procédé n'assure réellement qu'un prolongement de vie du polluant.

##### **c) Papier cuir :**

Des tentatives de valorisation des fibres de cuirs au chrome ont été entreprises dans ce domaine, utilisé comme revêtement mural, pour l'essuyage industriel, mais aussi dans le domaine de la fabrication de matériaux composites



(Plaquette de frein et garniture de paliers) en remplacement des fibres d'amiante pour leur caractère cancérigène révélé [46].

**d) Source de production de d'énergie :**

Les boues d'épuration des effluents sont mélangées avec les déchets non tannés et tannés puis traités soit par biométhanisation pour la production d'un biogaz [46], ou par combustion pour la récupération de chaleur[48]. Ces énergies sont utilisées par les usines elles-mêmes, soit dans le chauffage d'eau par chaudière ou bien pour diminuer leur bilan énergétique[48][46][47]. Les résidus sont mis en décharge, ce qui ne résout toujours pas le problème de pollution du chrome.

**6) Incinération des déchets au chrome et ses effets :**

**6.1) Le traitement par incinération :**

Il s'agit d'un traitement au cours duquel les déchets de cuir au chrome subissent une combustion sous haute température. En l'absence d'incinérateurs, ces derniers sont incinérés à l'air libre dans les décharges publiques.

**6.2) Rejets de l'incinération :**

Leur traitement par combustion engendre des résidus de différentes natures qui peuvent se trouver dans l'air, l'eau et le sol.

**6.2.1) Rejets gazeux :**

La pollution engendrée par les effluents gazeux recouvre un large éventail de substances chimiques, dont la plupart reste encore non identifiée à l'heure actuelle [49].

On recense de nombreux composés organiques volatils de natures très toxiques, voir tableau (1) [49][50][51][52].

Tableau(1) : Effluents gazeux et leurs effets.

Composés organiques	Effets sur l'environnement
Oxydes d'azote (NO <sub>x</sub> )	Gaz toxiques, précurseurs du mauvais ozone, gaz à effet de serre, pluies acides.
Monoxyde (CO) et le dioxyde de carbone (CO <sub>2</sub> )	- Gaz toxique à effet de serre. - Toxiques persistants et bioaccumulatifs.

### 6.2.2) Pollution Particulaire dans les émissions :

Les matières particulaires en suspension dans l'air sont d'une taille inférieure à 2.5 µm. Elles sont respirables et préoccupantes pour la santé humaine[49][53]. Environ 80%, sont essentiellement d'origine anthropique (résidus de combustion) et industrielle telle que l'incinération [54][55].

En 1997, **Alba** et al, ont indiqué que les concentrations en chrome trouvées dans les cendres volantes sont de l'ordre de 146 à 169 mg/kg de cendre[56].

En 1995, **Bucholz** et al, ont montré que la concentration en chrome détectée est de l'ordre de 365 mg/kg de cendre volante [57].

Durant les années 80, les émissions aériennes de particules issus des incinérateurs de déchets dangereux ont donné les résultats suivants :

- Etats Unis : jusqu'à 900 mg/m<sup>3</sup> [58].
- Royaume Uni : Environ 4000 mg/m<sup>3</sup> [59].
- Suède : Environ 64 mg/m<sup>3</sup> (Greenpeace Nordic.2000) [49].

### 6.2.3) Les cendres :

La majorité des cendres d'incinération est enfouie en décharge, ce qui entraîne la contamination des sous-sols et des nappes phréatiques. Les cendres engendrées par l'incinération contiennent les mêmes polluants que les émissions aériennes, mais se distinguent par leur composition et leur concentration, plus importantes [49][57].

Le processus d'incinération fait que les polluants se retrouvent en concentration parfois dix fois supérieure dans les cendres[57]. L'élimination de ces dernières présente des problèmes environnementaux significatifs du fait de leur pouvoir contaminant[60].

### 6.3) Exposition des humains aux rejets des incinérateurs :

Les populations vivant à proximité des incinérateurs sont susceptibles d'être exposées à des substances chimiques par l'inhalation d'air ou consommation de produits agricoles contaminés [49].

#### Impact sur la santé :

Les incinérateurs sont qualifiés de sources polluantes qui rejettent des substances toxiques auxquelles l'homme est exposé [49][61]. Le chrome en tant que résidu d'incinération est classé parmi les substances dangereuses, toxiques et cancérigènes [55][49] [62].

De nombreuses études scientifiques sur l'incinération, ses rejets et leurs impacts sur la santé humaine ont révélé de nombreux problèmes de santé (cancer de poumon, asthme, toux, bronchite chronique) associés au fait de vivre à proximité d'incinérateurs ou de travailler dans ces installations [49]

## 7) Aspects législatifs :

Selon la directive 2000/76/CEE du parlement européen, du 04 décembre 2000 relative à l'incinération des déchets, l'objectif fixé est la réduction de la pollution de l'air, de l'eau et du sol résultant de l'incinération et de la coïncinération des déchets, ainsi que les risques pour la santé humaine qui en résultent[51][62].

Les valeurs limite fixées par cette directive pour les émissions atmosphériques pour les installations d'incinération figure sur le tableau(2) ci dessous :

Tableau(2) : Valeurs limites d'émissions dans l'air [51] [50] :

Poussières, HCl, COT	CO,SO2	HF	NOx	-Mercure -Cadmium -thallium	Autres Métaux lourds	Dioxines et Furanne
10mg/m <sup>3</sup>	50mg/m <sup>3</sup>	1mg/m <sup>3</sup>	200mg/m <sup>3</sup>	0.05mg/m <sup>3</sup>	0.5mg/m <sup>3</sup>	0.1 mg/m <sup>3</sup>

En terme de management environnemental, l'ISO vient de publier des versions révisées de la norme ISO 14001[63], qui fixe à un organisme donné, un cadre pour la maîtrise de l'impact environnemental de ses activités, produits et services, et l'amélioration en continue de ses performances environnementales [63]. Par ailleurs, L'ISO prépare un projet de norme sur la prise en compte de la responsabilité sociale des entreprises (publication en 2007) [63].

L'industrie européenne du cuir et de la tannerie s'est engagée activement dans les questions relatives à l'environnement. Parmi les réalisations récentes, le conseil de la COTANCE (Paris, 19 septembre 2000) a fait connaître les engagements des tanneurs européens en faveur d'une production protégeant l'environnement, en signant la déclaration du PNUE relative à une production moins polluante[64].

En Algérie, la question des déchets industriels jouit d'un traitement de faveur, allant de l'encouragement pour la mise en œuvre de techniques et moyens capables d'anéantir les effets des déchets industriels sur l'environnement, à la promulgation et à l'exécution de mesures réglementaires pénalisant tout abus [65]. Ces mesures concernent la collecte, l'évacuation, l'élimination des déchets

et leur mise en décharge contrôlée.[65]. Une loi cadre sur la gestion des déchets solides ainsi qu'un ensemble de textes d'applications, ont été élaborés [65].

#### **Conclusion :**

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

Réellement, **l'incinération ne fait pas disparaître la pollution**, mais au contraire **elle présente un moyen de son amplification et de son transfert sous d'autres formes**. Certes cette pollution est réduite de volume, mais **ses résidus s'avèrent plus actifs, néfastes et d'une toxicité plus importante** que les déchets de départ.

En **l'absence d'un contrôle rigoureux** et d'une application stricte de la réglementation sur les teneurs en chrome des différents rejets (solides) de cette industrie, des **quantités importantes de ce métal toxique** se trouvent dans l'environnement et causent **un déséquilibre flagrant dans l'écosystème.**

**Vu la pollution multiforme que peut générer le traitement par incinération de déchets solides au chrome, la recherche et la mise en place de nouvelles méthodes de traitement de ces déchets (sans incinération), basées sur les principes d'un développement durable, s'avère primordiale.**

C'est dans cette optique, que nous avons, à travers le prochain chapitre, abordé cette problématique **sous un angle différent** et cela en procédant à **une étude d'investigation sur la détannisation (dépollution) par voie chimique** des déchets solides au chrome de la tannerie-mégisserie, pour tenter d'apporter des solutions à cet aspect environnemental.

## Chapitre V

**I] La détannisation à travers la théorie du tannage au chrome et travaux réalisés.**

**II] Partie expérimentale.**

**« Détannisation des déchets de cuir au chrome (wet blue). »**

**I]** La détannisation à travers la théorie du tannage  
au chrome et travaux réalisés.

## 1) Détannisation.

### 1.1) Définition :

C'est la procédure de traitement chimique permettant de réaliser l'extraction du chrome à partir de déchets. Autrement dit, il s'agit du phénomène inverse du tannage au chrome considéré à ce jour comme théoriquement irréversible.

### 1.2) Le phénomène de détannisation à travers la théorie du tannage au chrome :

La théorie du tannage au chrome, a vu le jour il y a de cela un (01) siècle et demi. Les procédures de sa mise en œuvre se sont développées à travers le temps, grâce aux investigations et études menées très tôt dans le domaine.

Pour mieux conduire le processus du tannage au chrome, des agents masquants ont  t s employés pour réduire ou augmenter l'affinité du complexe tannant pour la protéine de la peau. Lors de leur utilisation, certains de ces agents ont montré un comportement particulier qui réside dans leur aptitude à empêcher le tannage des peaux [16][27].

De nombreux auteurs ont étudié ce phénomène :

**Theis** et al [16] ont étudié les complexes formés avec des sels de chrome par l'acétate, le formiate, le tartrate, le citrate, le sulfate et d'autres ligands et ont classé ces anions acides selon leur capacité de pénétration dans un ordre décroissant suivant :

Oxalate>Glycinate>Tartrate>Citrate>Glycolate>Acétate>Chloroac tate>Formiate

Ces anions (ligands) fixés au chrome donne des complexes tellement stables qu'ils ne flocculent pas par la soude et ne tannent pas.[28]. Ils peuvent déplacer les groupes carboxyliques de la protéine du chrome [27]. Dans certaines conditions, le cuir peut être détanné et les liaisons collagène-agents tannants sont rompues [16].

La détannisation et la putréfaction du cuir tanné au chrome lors de son usage, est principalement dû à l'acide lactique sécrété durant la transpiration [16][27].

**Procter et wilson** [28], ont observé que les liqueurs de chrome perdaient leurs propriétés tannantes lorsqu'on les additionnait de tartrate de potasse[28]. Ils ont constaté également, que les solutions de tartrate et de citrate alcalins ont la propriété de détanner le cuir au chrome. [28].

Les ions hydroxyles (OH<sup>-</sup>) ont une grande affinité pour le chrome que les carboxyles du collagène[27]. Le cuir tanné au chrome n'est pas résistant aux alcalis[16].

Le phénomène de la détannisation par certains agents chimiques a été en réalité très tôt mis au point. Son exploitation à des fins environnementales (détannisation des déchets tannés au chrome) n'a pas été réalisée à ce jour.

## **2) Travaux réalisés dans le domaine :**

Dans le but de répondre au problème relatif aux déchets au chrome de la tannerie mégisserie :

**C.J.Thompson et al** [6], ont développé un processus de traitement à deux étapes dans lequel le déchet est traité avec de l'alcali et d'enzymes pour extraire les produits de protéines hydrolysées avec recyclage du chrome obtenu.

**A.Albizane et al** [34], ont de leur côté étudié l'optimisation de la digestion alcaline des déchets au chrome avec de l'hydroxyde de sodium (NaOH), et ont conclu que les meilleures conditions du traitement seraient environ 0.5M de NaOH pendant une durée de réaction de 15 min.

**J.P.Van Buren et al** [31], ont testé la stabilité (réversibilité) de la formation complexe tannin-gélatine.

**S.Tahiri et al** [66], ont développé un processus pour le traitement des déchets au chrome de la tannerie mégisserie qui consistait à la récupération du chrome et sa transformation en pigment utilisable dans l'industrie de la peinture.

**J.Bennazha et al** [32], ont expérimenté l'aptitude de ces déchets à extraire et à absorber les colorants à partir des effluents liquides de l'industries de colorants textiles.



*T. Staffel et al* [67] ont mené une étude sur l'utilisation des polyphosphates hydrosolubles ( $\text{NaHPO}_4$ ) comme produit auxiliaire dans le tannage au chrome.

*M. Tomaselli et al* [35] ont mené des investigations pour tenter d'introduire des silicates en solution à 50% dans le tannage au chrome. La teneur finale en chrome obtenue de cette procédure est de 3,2 %, soit une réduction de 0,8% par rapport à celle de la procédure standard.

## **II] Partie expérimentale.**

*Détannisation des déchets de cuir au chrome  
( Wet blue ).*

## **Introduction :**

Les procédés actuels de traitement des déchets tannés de la tannerie mégisserie, basés généralement sur l'incinération ainsi que les différentes tentatives de valorisations, sans dépollution préalable, ne présentent en fait qu'un moyen efficace, pour dispatcher le polluant toxique dans la nature, sans possibilité de sa maîtrise. En conséquence, la mise en place de nouvelles méthodes de traitement de ces déchets, reposant sur des processus simples et écologiques s'avère indispensables.

C'est dans cette optique que nous avons abordé ce travail, avec comme objectif, la détannisation (dépollution) par voie chimique des déchets de cuir en bleu et leur valorisation.

L'originalité de notre présent travail d'investigation, réside dans :

L'obtention d'un déchet complètement dépollué et pouvant être valorisé, et cela par la recherche :

- D'un agent chimique, susceptible de provoquer la réaction inverse du tannage au chrome c'est-à-dire, détanner (dépolluer) totalement le déchet au chrome.
- Les conditions opératoires optimales de sa mise en œuvre.

A l'heure actuelle, aucune étude de détannisation de ces déchets de cuirs au chrome, n'a été abordée dans ce sens.

La présente étude a plusieurs impacts à savoir :

- Scientifique, par la vérification de la réversibilité ou non du phénomène du tannage au chrome.
- Environnemental, par la recherche d'une méthode chimique non polluante, simple, d'extraction du chrome toxique à partir des déchets de cuir en bleu.
- Technique, par la possibilité de la mise en place d'une nouvelle technologie propre de traitement de ces déchets à l'échelle industrielle.
- Economique, par la possibilité de recyclage du chrome récupéré et de la valorisation du collagène dépollué et purifié.
- Politique et social, par la recherche d'un écosystème favorable au bien être de la société et la préservation de l'environnement.

## **A] Objectifs de l'étude :**

La recherche d'un agent chimique susceptible de détanner les déchets du cuir au chrome (déplacer le chrome de la fibre du collagène) ainsi que les conditions de sa mise en œuvre ont été étudiées.

Pour cela, en se basant sur la théorie du tannage au chrome, la stabilité des complexes de chrome et la théorie du champ électrostatique de ligands autour de cation métallique, nous avons expérimenté une série de sept (07) agents chimiques.

## **B] Etapes de l'expérimentation :**

Nous pouvons recenser les étapes principales suivantes :

### **1) Déterminations préliminaires :**

Avant d'aborder la détannisation proprement dite, il est important de déterminer :

**A) La teneur initiale en chrome du déchet en bleu.**

**B) Le poids initial de la cendre d'échantillons du déchet en bleu.**

**2) Détermination de l'agent détannant le plus performant.**

**3) Optimisation des paramètres ayant une influence sur l'extraction du chrome avec l'agent détannant défini.**

## **C] Type de déchet au chrome traité :**

Les déchets solides sur lesquels nous avons mené nos essais de détannisation sont des dérayures en bleu, d'épaisseur allant jusqu'à 2 mm.

## Expérimentation et résultats

### 1) Déterminations préliminaires :

#### A) Détermination de la teneur initiale en chrome des déchets en bleu ( dérayage et échantillonnage):

Elle va nous servir de référence dans la détermination des taux de chrome extraits des échantillons après détannisation.

##### A.1) Déchets de dérayage :

###### - Procédure :

Nous avons utilisé une série de 10 échantillons de dérayure de 5 grs chacun préalablement séchés dans une étuve réglée à 105c° jusqu'à poids constant.

Après incinération à 775 °C +/- 25, on a procédé au dosage de l'oxyde de chrome selon la norme officielle ALCA D10 [68]. voir annexe (1).

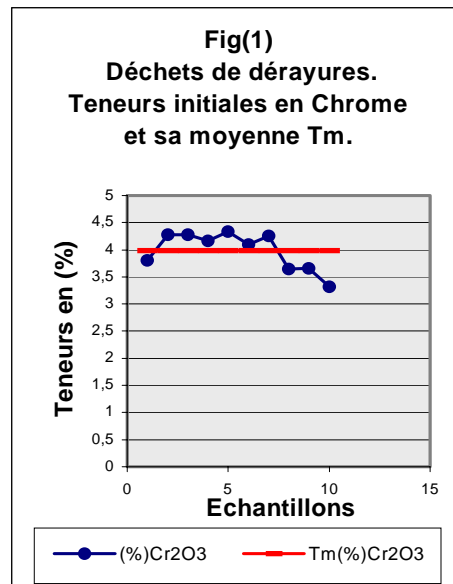
###### - Résultats :

Les résultats des différents dosages effectués sont portés sur le tableau(1) ci après. La valeur moyenne de la teneur initiale en chrome est de l'ordre de :

$T_{Moy} (Cr) = 4\%$ . Cette valeur est très proche de celle relevée dans la littérature [6][35].

Tableau (1) : Teneurs initiales en chrome des échantillons de dérayure.

Echantillons	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Littérature
Teneur en chrome (%)	3,32	3,66	3,65	4,25	4,10	4,33	4,17	4,28	4,28	3,80	4,3



## A.2 ) Déchets d'échantillonnage :

Les mesures ont été effectuées sur des déchets d'échantillonnage de trois types de peaux, ovine, caprine et bovine avec trois essais pour chaque type. Les teneurs en chrome obtenues sont portées sur le tableau (2) ci dessous :

**Tableau (2):** Teneurs en chrome des déchets d'échantillonnage

Types de déchets	Essais	Quantité de Chrome(%)	Teneur moyen en Chrome (%)
Echantillonnage de Caprin	1	3,58	<b>4,01</b>
		3,50	
		3,58	
	2	4,26	
		4,28	
		4,23	
	3	4,09	
		4,34	
		4,31	
Echantillonnage d'Ovin	1	2,83	<b>3,96</b>
		2,71	
		2,78	
	2	3,72	
		3,79	
		3,79	
	3	5,26	
		5,31	
		5,42	
Echantillonnage de Bovin	1	1,77	<b>2,27</b>
		1,89	
		1,77	
	2	2,05	
		2,15	
		2,10	
	3	2,88	
		2,96	
		2,91	

La peau de caprin est très connue pour son caractère faible en terme de densité du collagène. Compte tenu de son épaisseur fin et ses espaces interfibrillaires plus accentués, une absorption plus importante du chrome est observée.

La densité en collagène fibreux des peaux d'ovins est plus prononcée que pour le caprin, les espaces interfibrillaires sont moins importants, ce qui explique l'absorption légèrement moins importante du chrome.

La peau de bovin très épaisse, plus dense et grasseuse, explique la pénétration faible du chrome.

Récapitulation : Teneur initiale en chrome des déchets :

Déchet de dérayage → 4 %.

Déchet d'échantillonnage : ( caprin → 4 %, ovin → 3,9 %, bovin → 2,2 % )

## B) Détermination du poids de cendre d'échantillons en bleu :

Cette détermination est réalisée dans le but de faire apparaître l'influence de la détannisation sur le poids des cendres d'échantillons

### - Procédure et résultats :

Après avoir séché les déchets de dérayure dans une étuve réglée à 105 +/-2 °C jusqu'à poids constant, l'incinération de cinq (05) échantillons de 5 grs à 775 +/-25 °C a donné les résultats suivants tableau (3) :

**Tableau (3) :** Poids de cendres après traitement.

Echantillons	Ech1	Ech2	Ech3	Ech4	Ech5
Poids des cendres (grs)	0,66	0,52	0,66	0,58	0,65
Moyenne	0,61				

La moyenne du poids de cendre initial des échantillons de dérayure en bleu est de l'ordre de **0,6** gramme.

## 2) Détermination de l'agent détannant le plus performant :

### 2.1) Expérimentation :

Nous avons testé une série de sept (07) agents chimiques. Il s'agit de :

- L'éthylènediaminetétraacétique (EDTA, hexadenté, chélatant).
- Acide orthophosphorique ( $H_3PO_4$ , tridenté, chélatant).
- Oxalate de potassium ( $K_2C_2O_4$ , bidenté chélatant).
- Anhydride maléique ( $H_2C_4O_3$ , monodenté)
- Acide acétique ( $CH_3COOH$ , monodenté).
- Tartrate de potassium ( $K_2C_4H_4O_6$ , bidenté, chélatant).
- Acide citrique ( $H_3C_6H_5O_7$ , tridenté, chélatant).

## 2.2) Procédures de détannisation utilisées :

Les expériences ont été menées selon trois procédures distinctes :

### a) Procédure 1 : Représente l'étape référentielle.

A pH neutre et température ambiante.

### b) Procédure 2 : Deux étapes :

- **Etape 1** : Identique à la procédure 1.
- **Etape 2** : Influence du pH sur le pourcentage de détannisation (Traitement en milieu neutre, acide et basique) à température ambiante.

### c) Procédure 3 : Voie directe :

Les échantillons sont directement traités avec les agents détannants en milieu acide puis alcalin, à température ambiante.

Dans les trois procédures, Les agents chimiques ont été utilisés selon les concentrations reportées sur le tableau (4) suivant :

**Tableau (4) :** Concentration des agents détannants.

Agents chimiques	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7
Concentration	2N						

**P1** : EDTA. **P2** :  $H_3PO_4$ . **P3** :  $K_2C_2O_4$ . **P4** :  $H_2C_4O_3$ . **P5** :  $CH_3COOH$ . **P6** :  $K_2C_4H_4O_6$ . **P7** :  $H_3C_6H_5O_7$

## 2.3) Procédure 1 :

Les déchets de dérayure en bleu (07 échantillons de 5 grs chacun) sont mis en présence des différents agents chimiques, dans 100ml d'eau distillée, pour une durée de 72 heures, à température ambiante et pH neutre. Les pH initiaux et finaux des bains ont été relevés, puis après incinération, la détermination de la teneur en chrome extrait est effectuée sur les cendres.

### Résultats :

#### 1) Observations ( bains et dérayures) :

Les paramètres étudiés (tableau 5 ) portent sur l'état physique des bains et des déchets en fin du traitement :



**Tableau (5) :** Etat physique des bains et des dérayures.

Observations	Agents chimiques						
	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7
Couleur initiale(bains)	Inc	Inc	Inc	Inc	Inc	Inc	Inc
Dégradation des fibres	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd
Gonflement collagène	+ -	++	+	+	++	+	++
Teintes des déchets	R	VEB	BB	BB	B	VB	BB
Colorations des bains	RI	VEI	VVIm	VBIm	VIm	VI	VI

Nd : Non dégradé. Inc : Incolore. **R** : rose. **VE** : Vert émeraude. **V** : Violet. **B** : Bleu. **V** : Vert. **B** : Blanchâtre. **I** : Intense. **Im** : Intensité moyenne. (+-) : Faible. (+) : Moyen. (++) : Fort.

### Commentaires :

Au cours du processus de détannisation dans les différents bains, les phénomènes suivants ont été observés (par ordre chronologique):

#### *Début de l'opération :*

- Absorption plus au moins rapide de la solution du bain par le déchet, accompagné d'un début de sa coloration.
- Intensification de la teinte du déchet avec un début de gonflement.
- Début de coloration du bain (désorption), initialement incolore.

#### Stade intermédiaire :

- Coloration maximale du déchet (très intense).
- Gonflement maximal du déchet. .
- Coloration moyennement intense du bain.

#### Fin de traitement :

- Dégonflement du déchet plus ou moins important.
- Décoloration (blanchissement) plus ou moins important du déchet.
- Coloration plus intense du bain.

Selon l'agent détannant utilisé, nous obtenons des bains de colorations différentes (initialement incolores). Ce phénomène peut être expliqué par les différents types de ligands libérés par les agents détannants, qui se fixent sur le chrome.

La coloration des différents bains s'intensifie progressivement. Cela peut être expliqué par la coexistence de trois phénomènes distincts :

- Phénomène d'absorption de ligands par les dérayures.
- Réactivité du chrome.
- Désorption (détannisation) vers le bain qui se colore progressivement.

## 2) pH initial et final des bains :

Les pH initiaux et finaux des bains de détannisation sont portés sur le tableau(6) :

**Tableau (6) :** Variation du pH initial des bains.

Bains	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7
pH initial	4,12	1,92	7,5	1,22	2,62	7,92	2,32
pH final	4,42	1,52	7,15	1,62	2,42	7,42	1,82

**P1** : EDTA. **P2** : H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. **P3** : K<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. **P4** : H<sub>2</sub>C<sub>4</sub>O<sub>3</sub>. **P5** : CH<sub>3</sub>COOH. **P6** : K<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>. **P7** : H<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>

### Commentaires :

Au cours du processus, le pH initial ne subit pas une grande variation en fin du traitement. Il est acide, légèrement acide ou neutre selon l'agent détannant utilisé.

## 3) Dosage du chrome dans les cendres :

Les résultats de dosage du chrome extrait et résiduel dans les différents échantillons après traitement sont consignés dans le tableau (7), les figures (2,3,4 et 5) ci dessous :

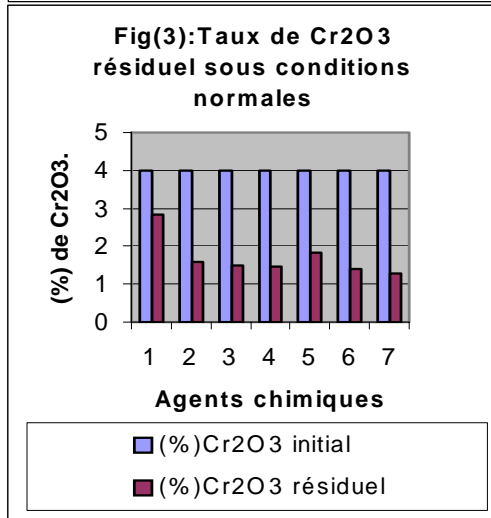
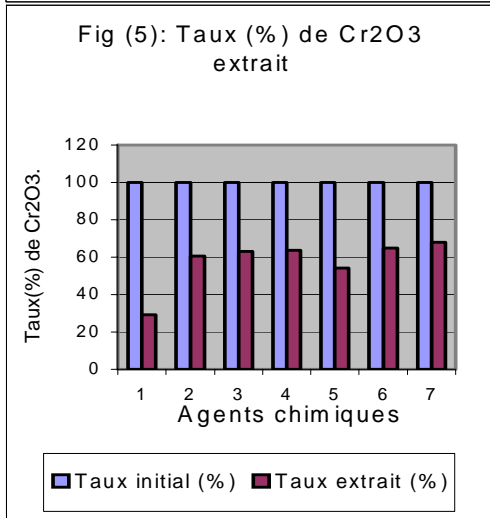
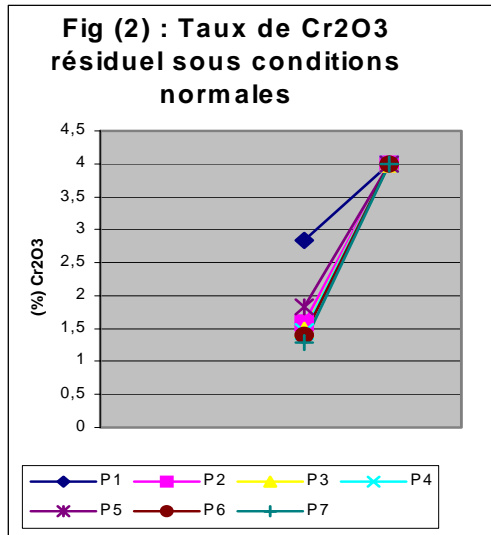
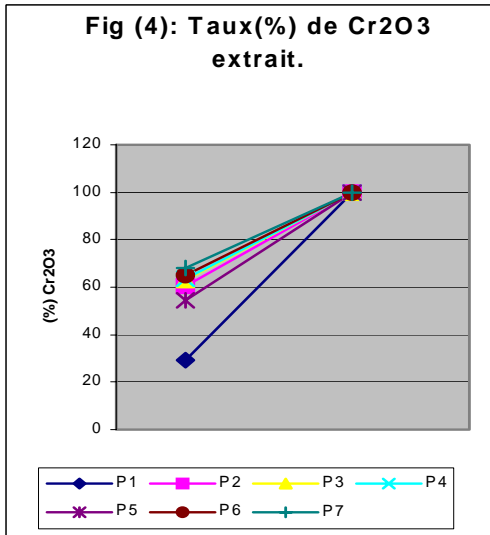
**Tableau (7) :** Taux d'extraction du chrome.

Echantillons (Pn)	Couleurs des cendres	Teneur initiale en Chrome (%)	(% ) Chrome résiduel	(% ) Chrome extrait par rapport à	
				4 %	100 %
P1	Vert foncé	4	2.83	1,17	29.25
P2	Noir carbone		1.58	2,42	60.5
P3	Orange-jaune		1.48	2,52	63
P4	Verdâtre		1.45	2,55	63.75
P5	Verdâtre		1.83	2,17	54.25
P6	Vert-jaune		1.40	2,60	65
P7	Verdâtre		1.28	2,72	68

**P1** : EDTA. **P2** : H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. **P3** : K<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. **P4** : H<sub>2</sub>C<sub>4</sub>O<sub>3</sub>. **P5** : CH<sub>3</sub>COOH. **P6** : K<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>. **P7** : H<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>

Chrome extrait (%) = ( 4 – Chrome résiduel ) (%) = 100 – [ ( 100 x Cr (R) ) / 4 ] (%).

**R** : résiduel



**Commentaires:**

D'après le tableau (7), figures (4 et 5), les taux importants d'extraction du chrome obtenus sont de l'ordre de 68% et 65% respectivement pour l'acide citrique et le tartrate de potassium. Globalement, les valeurs obtenues restent cependant limitées, compte tenu du taux important de chrome résiduel. voir figures (2 et 3).

## **2.4) Procédure 2 :**

### **a) Première étape :**

Elle représente la procédure 1 (traitement à une étape) étudiée précédemment.

Pour chaque agent chimique, six (06) bains similaires ont été préparés.

En fin de traitement, les échantillons une fois rincés et essorés passent à la deuxième étape.

### **b) Deuxième étape du traitement :**

Les six (06) échantillons sont répartis en trois groupes, puis traités en milieu neutre, acide ( $H_2SO_4$  1N) et basique ( NaOH 1N) durant 30 min . Le pH initial des différents bains est relevé.

Après rinçage dans 100ml d'eau, les échantillons sont essorés puis incinérés afin de quantifier les taux de chrome extraits dans chaque cas.

Un échantillon de cendre issu de chaque milieu pour chaque agent chimique, est utilisé comme référence.

## **Résultats :**

### **1) Observations (bains et dérayures) :**

Les paramètres observés (tableau 8) portent sur l'état physique des bains et des échantillons en fin du traitement :

**Tableau (8) :** Etat physique des bains et des dérayures.

Agents chimiques (Pn)	Milieu neutre (H <sub>2</sub> O)				Milieu basique (NaOH 1N)				Milieu acide (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1N)			
	D	G	Cd	Cb	D	G	Cd	Cb	D	G	Cd	Cb
P1 : EDTA	Nd	+ -	R +	R +	Nd	+	BB + -	V ++	Nd	+ -	V + -	V + -
P2 : H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Nd	+ -	veb - +	V -	Nd	++	B +	VE +	Nd	+	BB + -	V + -
P3 : K <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Nd	-- +	BB +	Inc	Nd	+	VB +	V + -	Nd	+ -	VB + -	V + -
P4 : H <sub>2</sub> C <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	Nd	+ -	BB +	Inc	Nd	+ -	BB + -	V + -	Nd	+ -	BB + -	Inc
P5 : CH <sub>3</sub> COOH	Nd	+ -	B + -	V + -	Nd	+ -	BB + -	B + -	Nd	+ -	B + -	V + -
P6 : K <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub>	Nd	+ -	BB -- +	Inc	Nd	+	B ++	V ++	Nd	+ -	BB -- +	Inc
P7 : H <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub>	Nd	+ -	BB -- +	V +	Nd	+	B ++	V +	Nd	+ -	BB - +	V +

**Observations\* :** D : Dégradation. G : Gonflement. Cd : Couleur dérayure. Cb : Couleur du bain.  
 Nd : Non dégradé. R : Rose. B : Blanchâtre. BB : Bleu. V : Vert. VE : Vert émeraude. V : Violet.  
 Inc : Incolore. --+ : Faible. + - : Moyen. + : Fort. ++ : Très fort.

### Commentaires :

Au niveau de la deuxième étape, nous constatons dans la plupart des cas une coloration des bains, exception faite pour l'anhydride maléique et le tartrate (milieu neutre et acide), ainsi que pour l'oxalate en milieu neutre.

La diffusion (désorption) du chrome précipité à l'intérieur des dérayures dans les différents bains dépend du milieu de traitement.

Il en ressort que, le phénomène de coloration des bains est remarquablement fort dans le cas des bains basiques. La diffusion dans les autres milieux (acide et neutre) est pratiquement lente et ralentie.

Les dérayures traitées en milieu basique sont plus gonflées et plus blanchâtres. Cela est dû probablement à l'action des groupements hydroxyles (OH<sup>-</sup>) et à l'extraction importante du chrome.

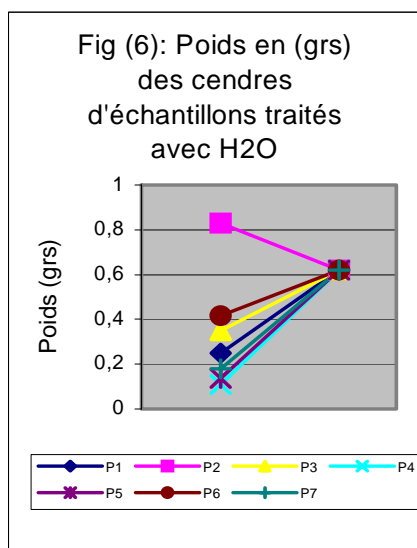
## 2) Couleurs des cendres et leur variation en poids :

Ils sont présentés dans le tableau (9). Une représentation graphique des taux de réduction du poids des cendres pour chaque milieu est donnée sur les figures (6, 7), (8, 9) et (10, 11).

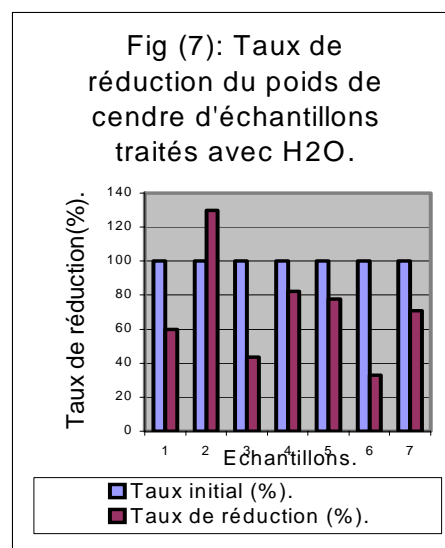
**Tableau (9) :** Couleurs des cendres et variation de leur poids.

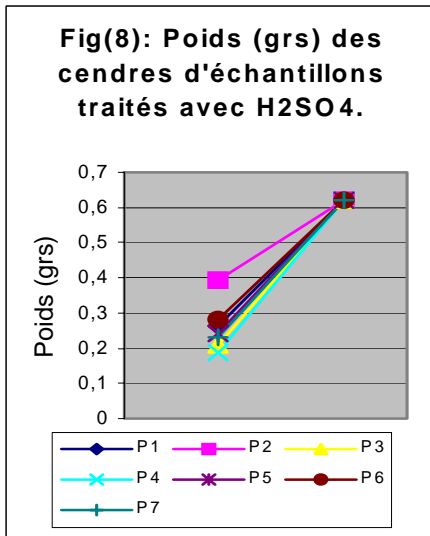
Pn	Echantillons non traités		Milieu neutre (H <sub>2</sub> O)		Milieu Basique (NaOH)		Milieu acide (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )		Taux (%) de réduction du poids de cendre		
	Couleur	P (grs)	couleurs	P (grs)	couleurs	P (grs)	couleurs	P (grs)	Milieu (H <sub>2</sub> O)	Milieu (NaOH)	Milieu (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )
P1	Vert	0,62	Vert	0,25	Jaune	0,48	Vert	0,26	60	21,12	57,25
P2			Noir	0,83	Jaune vif	0,28	Gris verdâtre	0,39	136	53,38	36,77
P3			Vert jaunâtre	0,35	Jaune orange	0,09	Vert	0,21	43,54	85	65,96
P4			Vert	0,11	Jaune verdâtre	0,10	Vert	0,19	82,25	83,64	69,51
P5			Vert	0,14	Orange jaunâtre	0,14	Vert	0,24	77,90	77,09	60,80
P6			Jaune verdâtre	0,42	Orange brune	0,09	Vert	0,28	32,90	84,67	54,35
P7			Vert	0,18	Brune jaunâtre	0,15	Vert	0,23	70,90	75,48	62,58

**P1 :** EDTA. **P2 :** H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. **P3 :** K<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. **P4 :** H<sub>2</sub>C<sub>4</sub>O<sub>3</sub>. **P5 :** CH<sub>3</sub>COOH. **P6 :** K<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>. **P7 :** H<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>

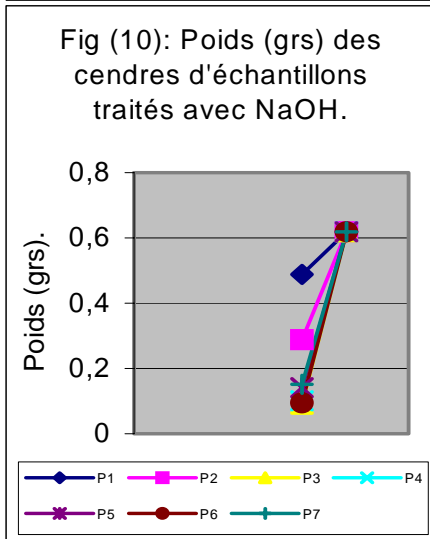
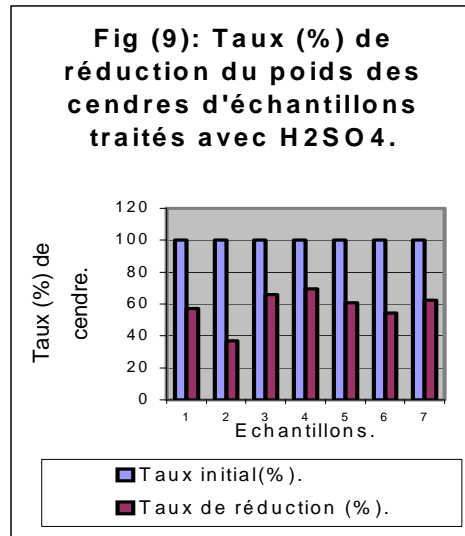


Milieu neutre

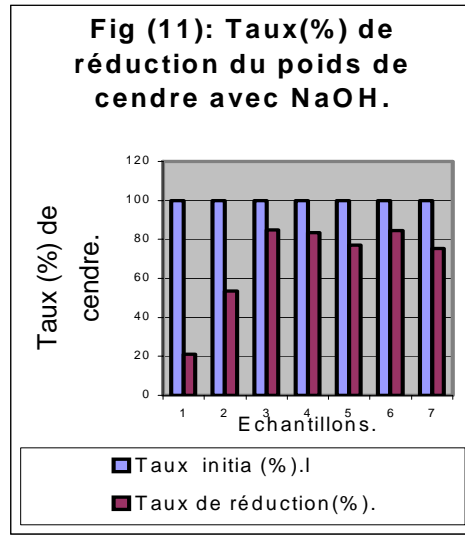




Milieu acide



Milieu basique



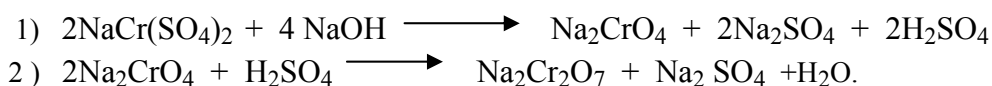
**Commentaires :**

**- Couleurs des cendres :**

Les colorations des cendres des échantillons (tableau 9) varient en fonction du milieu de traitement:

- Milieu neutre → Cendre verte (exception avec l'oxalate et le tartrate, coloration des cendres: vert jaunâtre et P2 = cendre noir).
- Milieu acide → Cendre verte (exception pour P2 = cendre grise verdâtre)
- Milieu basique → Coloration jaunâtre, jaune vif et orange.

Les cendres jaunes et orangées peuvent être dues à l'oxydation en milieu basique du chrome trivalent en chrome hexavalent avec formation de chromate  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  pour les cendres jaune et de dichromate  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  pour les cendres jaune orangée, selon les réactions suivantes :



**- Variation en poids des cendres d'échantillons détannés :**

Il est très important de signaler une diminution plus au moins considérable du taux de cendre d'échantillons détannés. Les résultats sont consignés sur le tableau (9).

Les valeurs obtenues en milieu basique sont pour la plupart supérieures à 70%, ce qui n'est pas le cas pour les autres milieux (neutre et acide).

Le poids des cendres d'échantillons traités avec  $\text{H}_3\text{PO}_4$  a enregistré une augmentation par rapport au poids de cendre initiale. Ce qui est probablement dû à la présence du phosphore.

En terme de réduction du poids de cendre, le milieu basique est le plus favorable que les deux autres milieux. Ce critère supplémentaire peut constituer un argument valable pour le choix de l'agent détannant le plus performant.

**3) Dosage du chrome extrait :**

La teneur en chrome des cendres d'échantillons et les taux extraits sont portés sur le tableau(10) ci dessous :

**Tableau (10) :** Taux d'extraction du chrome.

Pn	Chrome Initial (%)	Chrome (R) après Etape 1 (%)	(%) Chrome après étape 2					
			Milieu Neutre (H2O) pH : neutre		Milieu basique (NaOH) pH = 12,5.		Milieu acide (H2SO4) pH = 1.	
			Chrome (R) Global (%)	Chrome(E) Global (%)	Chrome (R) Global (%)	Chrome (E) Global (%)	Chrome (R) Global (%)	Chrome (E) Global (%)
P1	4	2,83	2,58	35,5	0,76	81	2,83	29,25
P2		1,58	1,51	62,25	0,39	90,25	1,61	59,75
P3		1,48	1,38	65,5	0,45	88,75	1,45	63,75
P4		1,45	1,41	64,75	0,85	78,75	1,45	63,75
P5		1,82	1,79	55,25	1,10	72,5	1,79	55,25
P6		1,40	1,28	68	0,24	94	1,35	66,25
P7		1,28	1,19	70,25	0,47	88,25	1,24	69

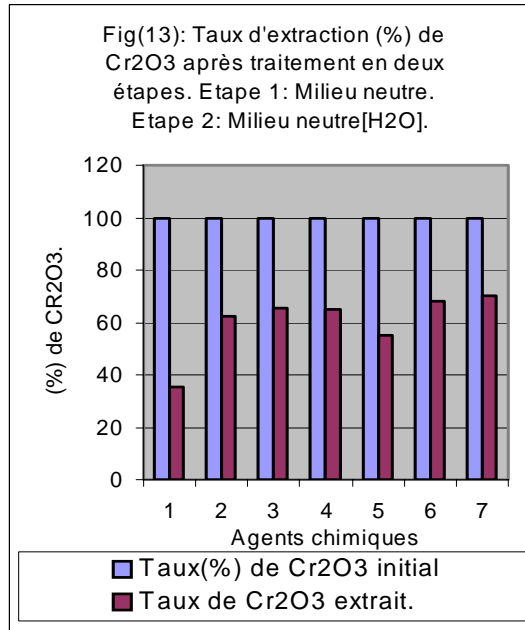
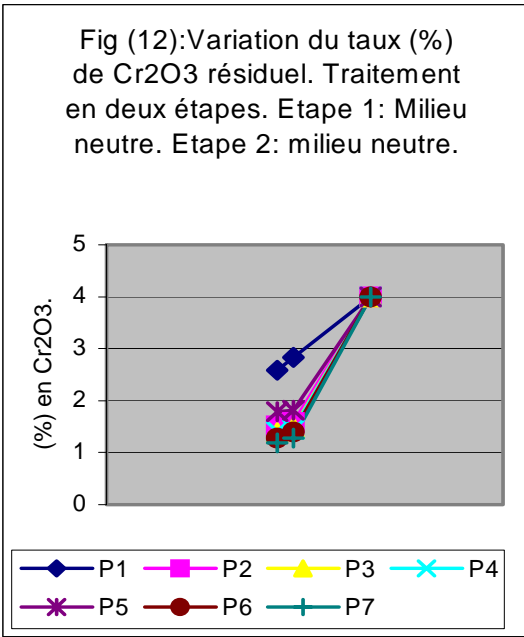
**P1 :** EDTA. **P2 :**  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . **P3 :**  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ . **P4 :**  $\text{H}_2\text{C}_4\text{O}_3$ . **P5 :**  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . **P6 :**  $\text{K}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ . **P7 :**  $\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$

**R :** Résiduel. **E :** Extrait.

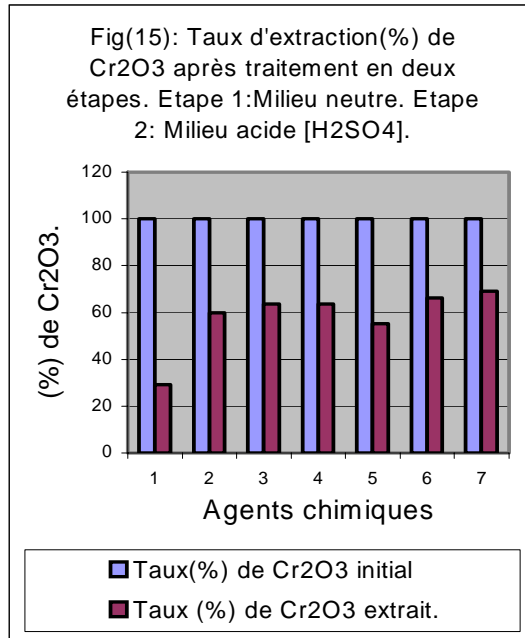
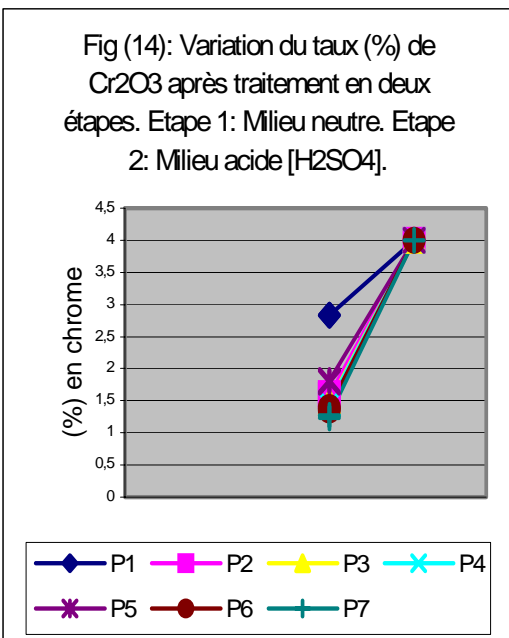


Chrome extrait (%) = (4 – Chrome résiduel) (%) = 100 – [ ( 100 x Cr (R) ) / 4 ] (%).  
**R : résiduel.**

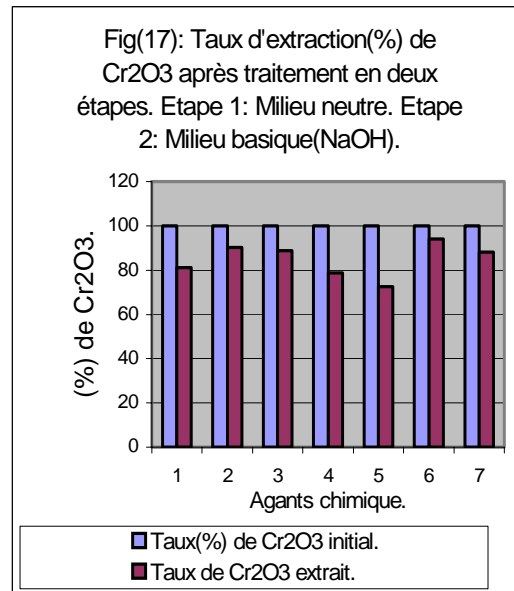
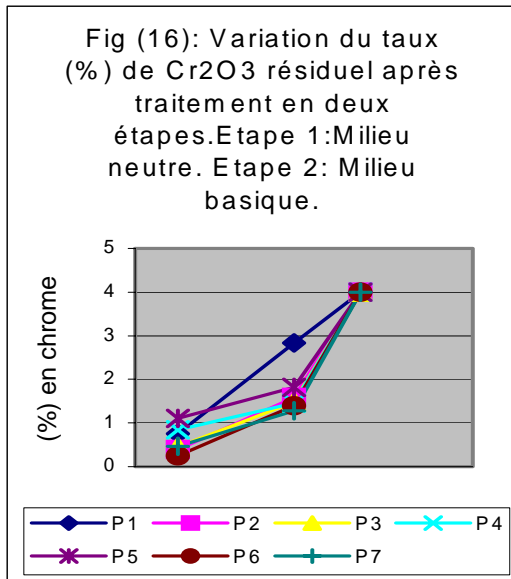
La variation des taux de chrome résiduels et extraits en milieu neutre, sont représentés respectivement sur les figures (12) et (13).



La variation des taux de chrome résiduels et extraits en milieu acide, sont représentés respectivement sur les figures (14) et (15).



La variation des taux de chrome résiduels et extraits en milieu basique, sont représentés respectivement sur les figures (16) et (17).



#### Commentaires:

On peut constater que le taux de chrome extrait en milieu basique, est considérable pour l'ensemble des agents détannants utilisés tableau (10), comparativement aux milieux acide et neutre, qui ont donné des taux d'extraction presque similaires à ceux obtenus lors du traitement selon la procédure 1, voir tableau (7).

L'extraction du chrome par le tartrate de potassium en milieu basique, représente la voie la plus favorable pour le phénomène de la détannisation. Le taux d'extraction du chrome obtenu est de l'ordre de 94%.

### 2.5) Procédure 3 :

Elle a pour objectif, l'étude du comportement des agents détannants et leurs effets sur la détannisation, dès leur introduction en début de traitement en milieu acide ( $H^+$ ) et basique ( $OH^-$ ).

Deux acides (chlorhydrique et sulfurique) ont été utilisés afin de pouvoir apprécier le rôle des ligands  $Cl^-$  et  $SO_4^{2-}$ .

Nous avons déjà relevé que le collagène tanné au chrome est très résistant à l'hydrolyse acide (chapitre tannage au chrome). Il est clair que cette dernière joue un rôle important dans le processus de détannisation, de ce fait, nous avons retenu une seule concentration pour chaque acide étudié, soit 2,5N.

Les déchets de dérayure sont traités directement avec l'ensemble des agents chimiques dans différents milieux, acide : ( $HCl$  et  $H_2SO_4$  à 2,5N) et basique  $NaOH$  (5N, 1N, 0,5N et 0,1N).

Parallèlement, des essais témoins (sans agents détannants), ont été effectués (bains contenant 100ml en présence d'acide ou de base).

Après avoir relevé le pH initial, les échantillons sont introduits dans les différents bains et y séjournent pendant une durée de 72 heures.

Les pH finaux ainsi que les observations relatives à l'état physique (colorations des dérayures et celles des bains au cours du traitement) sont relevés pour chaque cas.

Les échantillons de dérayures traités sont rincés, essorés et incinérés.

La détermination des taux de chrome résiduel et extrait a été effectuée comme précédemment.

## Résultats :

### 1) Observations (bains et dérayures) :

#### - Bains avec agents détannants :

Les paramètres observés (tableau 11) portent sur l'état physique des bains et des déchets en fin du traitement :

**Tableau (11) :** Etat physique des bains et des dérayures. ( Avec agents détannants).

Agents Chimiques	Obs*	Traitement En milieu HCL (2,5N) pH= 0,7	Traitement En milieu H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (2,5N). pH = 0,4	Traitement en milieu (NaOH)			
				5N pH=13,1	1N pH=12,5	0,5N pH=12,2	0,1N pH=11,9
<b>P1</b>	CB	Rose foncé	Bleu verdâtre	Vert foncé	Vert	Rose	Rose.
	CD	Gris foncé	Bleuâtre	-	Gris bleuâtre	Rose	Rose claire
	D	Non dégradée	Non dégradée	Totale	Non	Non	Non
	G	Peu gonflée	faible	-	Moyen	Fiable	Moyen
<b>P2</b>	CB	Vert émeraude	Vert émeraude	Vert émeraude	Vert émeraude	Vert émeraude	Vert émeraude
	CD	Vert émeraude	Vert émeraude	Vert émeraude	Vert émeraude	Vert émeraude	Vert émeraude
	D	Non dégradée	Non dégradée	Non	Non	Non	Non
	G	Très gonflée	Moyen	Moyen	Moyen	Moyen	Moyen
<b>P3</b>	CB	Violet intense	Violet intense	Orange claire	Jaune orange	vert jaunâtre	Verdâtre
	CD	Grise	Grise	-	Vert foncé	Vert foncé	Vert foncé
	D	Non dégradée	Non dégradée	Totale	Dégradée	Non	Non
	G	Moyen	moyen	-	Fort	Moyen	Moyen
<b>P4</b>	CB	Violet bleuâtre	Bleu	Vert	vert	Violet bleuâtre	Violet bleuâtre
	CD	Gris bleuâtre	Bleuâtre	Gris blanchâtre	Grise	Bleuâtre	Bleuâtre
	D	Non dégradée	Non	Non	Non	Non	Non
	G	oui	Moyen	fort	Moyen	Moyen	Moyen
<b>P5</b>	CB	Bleu violet	Bleu	Vert	Violet	Violet verdâtre	Violet verdâtre
	CD	Bleuâtre	Bleuâtre	Gris bleuâtre	Gris bleuâtre	Violet bleuâtre	Bleu blanchâtre
	D	non	Non	Non	Non	Non	Non
	G	oui	moyen	Moyen	Moyen	Moyen	Moyen
<b>P6</b>	CB	vert	Bleu	Vert foncé	Vert foncé	Vert intense	Vert foncé
	CD	Grise	Grise bleuâtre	-	Fort blanche	Très blanchâtre	Blanchâtre
	D	non	Non	Totale	Dégradée	Non	Non
	G	faible	faible	-	Fort	Faible	Moyen
<b>P7</b>	CB	Violet bleuâtre	Bleu	Orange foncé	Orange	Violet	Violet
	CD	Grise	Bleuâtre	V. Blanchâtre	Blanchâtre	Blanchâtre	V. blanchâtre
	D	Non	Non	Non	Non dégradée	Non	Non
	G	Fort	faible	Fort	moyen	moyen	Moyen.

**P1** : EDTA. **P2** : H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. **P3** : K<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. **P4** : H<sub>2</sub>C<sub>4</sub>O<sub>3</sub>. **P5** : CH<sub>3</sub>COOH. **P6** : K<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>. **P7** : H<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>

**Obs\*** : Observations. **CB** : couleur bain. **CD** : couleur dérayure. **D** : Dégradation. **G** : Gonflement.

**Commentaires :**

A travers le tableau (11), les différentes remarques que nous pouvons émettre sont les suivantes :

Les colorations des bains et des dérayures varient selon le cas de ligand libéré par l'agent détannant utilisé.

Aucune dégradation des fibres n'a été enregistrée en milieu acide (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), ce qui n'est pas le cas en milieu basique à fortes concentrations (1N, 5N).

Pour certains agents chimiques, l'EDTA, tartrate et l'oxalate, la dégradation est totale. Ce phénomène est cependant moins important pour les autres agents.

L'atténuation de ce phénomène est due probablement au phénomène de compétition pouvant exister entre les groupes hydroxyles (OH<sup>-</sup>) et les ligands lors de leur combinaison avec le chrome.

Le gonflement des dérayures a été constaté dans tous les cas de traitement. Il est cependant plus prononcé en milieu basique (Plus la concentration en alcali augmente plus les dérayures gonflent). En milieu acide, ce phénomène est moins prononcé.

**- Bains témoins (sans agents détannants) :**

Les paramètres observés (tableau 12) portent sur l'état physique des bains et des déchets en fin du traitement :

**Tableau(12) :** Etat physique des bains et des dérayures. ( Sans agents détannants).

Tests Témoins		Milieux HCl (2,5N)	Milieu H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (2,5N)	Milieux basiques (NaOH)			
				5N	1N	0,5N	0,1N
O b S E R V A T I O N S	CB	Bleu Moins intense	Bleu intense	Vert foncé	Vert foncé	Vert	Vert Clair
	CD	Bleu foncé	Bleu blanchâtre	----	Bleuâtre	bleuâtre	Bleu verdâtre
	D	Non dégradée	Non dégradée	Dégradation Totale	Dégradation importante	Début de dégradation	Non dégradée
	G	Moyen	Moyen	----	Très fort	Fort	Important

**CB :** couleur du bain. **CD :** couleur de dérayure. **D :** dégradation. **G :** Gonflement.

**Commentaires :**

En milieu acide (HCl et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), les bains et les échantillons de dérayures sont colorés en bleu. En milieu basique, les bains sont verts et les dérayures colorées en bleu, tableau (12).

Les colorations des bains témoins sont différemment modifiées dès l'introduction des agents détannants, voir tableau (11). Cela est dû probablement à la formation d'une combinaison très complexe entre le chrome et les multiples ligands subsistants dans les différents bains.

Dans le cas des tests témoins, nous remarquons l'influence de la base sur le gonflement et la dégradation des échantillons, tableau (12).

**La présence de l'agent détannant en milieu basique, ralentit le processus de dégradation de la fibre de collagène et accentue l'extraction du chrome.**

## 2) pH initial et final des différents bains :

Le pH du début et de fin de traitement de détannisation pour chaque cas, a été relevé et présenté dans le tableau (13) ci après :

**Tableau (13) :** Variation du pH des bains.

Bains	Agents chimiques (Pn)..														
	P1		P2		P3		P4		P5		P6		P7		
	pHi	pHf	pHi	pHf	pHi	pHf	pHi	pHf	pHi	pHf	pHi	pHf	pHi	pHf	
HCL (2,5N) + Pn	0,7	0,8	0,7	0,6	0,7	1	0,7	0,8	0,7	0,7	0,7	0,9	0,7	0,6	
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (2,5N) +Pn	0,4	0,7	0,4	0,5	0,4	0,9	0,4	0,5	0,4	0,4	0,4	0,7	0,4	0,4	
N A O H + Pn	5N	13,1	12,3	13,1	11,6	13,1	12,8	13,1	11,2	13,1	9,8	13,1	13,2	13,1	12,6
	1N	12,5	9,4	12,5	1,6	12,5	12,2	12,5	0,7	12,5	4,1	12,5	12,8	12,5	2,9
	0,5N	12,2	7,1	12,2	1	12,2	11,9	12,2	0,5	12,2	3,6	12,2	12	12,2	2,1
	0,1N	11,9	6,1	11,9	0,6	11,2	8,1	11,2	0,4	11,9	2,3	11,9	9,1	11,9	1,1
Essais témoins	pH initial							pH final							
HCl. 2,5 N	0,7							0,67							
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 2,5 N	0,4							0,6							
N a O H	5N	13,12							12,6						
	1N	12,55							12,1						
	0,5N	12,27							11,7						
	0,1N	11,94							8,6						

**P1** : EDTA. **P2** : H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. **P3** : K<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. **P4** : H<sub>2</sub>C<sub>4</sub>O<sub>3</sub>. **P5** : CH<sub>3</sub>COOH. **P6** : K<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>. **P7** : H<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>  
**Pn** : Agents chimiques.

### Commentaires :

Dans le cas des bains acides, aucune variation importante de pH n'a été enregistrée, cela est aussi vérifié pour les tests témoins tableau (13).

En milieu basique, nous remarquons que plus la concentration en alcali du milieu diminue, plus le pH final du milieu devient plus acide (d'où dégradation faible), exception faite pour le tartrate et l'oxalate pour lesquels les pH finaux obtenus, avec la plus faible concentration en alcali, sont respectivement de pH = 9 et pH = 8, où la dégradation des échantillons est totale. Ce phénomène peut être expliqué par le caractère plus au moins acide (pKa différents) des agents détannants en solution, Voir tableau (6) page (69).

Pour les tests témoins, la diminution de la concentration en alcali engendre une diminution moins importante du pH vers la zone acide.

Lors du processus de détannisation, plus le pH basique de début de traitement est stable, plus les taux d'extraction du chrome sont considérables. Cependant, les fortes concentrations en alcali dégradent les échantillons. Cela est vérifié avec les tests témoins. Les faibles concentrations en alcali entraînent la précipitation du chrome à l'intérieur du déchet sans désorption. Dans ce dernier cas, le faible gonflement des dérayures rend encore plus délicat l'extraction du chrome.

### 3) Dosage du chrome dans les cendres :

Les résultats des différents dosages sont portés sur les tableaux (14), (15) ci dessous :

Chrome extrait (%) = ( 4 – Chrome résiduel) (%) = 100 – [ ( 100 x Cr (R) ) / 4 ] (%).

**R : résiduel.**

**Tableau(14) : Taux d'extraction du chrome. ( Tests avec agents détannants).**

Agents	Milieux de traitement											
	HCl (2,5N)		H2SO4 (2,5N)		NaOH							
					5N		1N		0,5N		0,1N	
	Cr (%) (R)	(%) Cr extrait	Cr(%) (R)	(%) Cr extrait	Cr (%) (R)	(%) Cr extrait	Cr (%) (R)	(%) Cr extrait	Cr (%) (R)	(%) Cr extrait	Cr (%) (R)	(%) Cr extrait
P1	3,22	19,5	3,10	22,4	Dégradation		1,88	53	2,2	45	2,62	34,5
P2	2,30	42,5	2,06	48,5	2,50	37,5	2,52	37	2,36	41	2,18	45,5
P3	1,70	57	1,90	53	Dégradation				0,96	76	1,64	59
P4	1,96	51	1,72	57	1,16	71	1,25	68,5	1,33	66,75	1,55	61
P5	1,91	52,25	1,78	55,5	1,95	51,25	2,22	44,5	2,13	46,75	2,20	45
P6	2,66	33,5	1,85	53,75	Dégradation				0,16	96	0,56	86
P7	2,12	47	1,84	54	1,13	71,75	1,05	73,75	1,35	66,25	1,53	61,75

**P1** : EDTA. **P2** : H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. **P3** : K<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. **P4** : H<sub>2</sub>C<sub>4</sub>O<sub>3</sub>. **P5** : CH<sub>3</sub>COOH. **P6** : K<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>. **P7** : H<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>

Chrome extrait (%) = ( 4 – Chrome résiduel) (%) = 100 – [ ( 100 x Cr (R) ) / 4 ] (%).

**(R) : Résiduel**



**Tableau(15) :** Taux d'extraction du chrome. ( tests sans agents détannants).

Essais témoins											
HCl (2,5N)		H2SO4 (2,5N)		NaOH							
				5N		1N		0,5N		0,1N	
Cr (%) (R)	(%) Cr extrait	Cr(%) (R)	(%) Cr extrait	Cr (%) (R)	(%) Cr extrait	Cr (%) (R)	(%) Cr extrait	Cr (%) (R)	(%) Cr extrait	Cr (%) (R)	(%) Cr extrait
2,96	26	2,16	46	Dégradation des échantillons						3,48	13

Chrome extrait (%) = ( 4 – Chrome résiduel) (%) = 100 – [ ( 100 x Cr (R) ) / 4 ] (%).

(R) : Résiduel

**Commentaires :**

Les bains de détannisation avec le tartrate de potassium utilisé en milieu basique (0.1N et 0.5N de NaOH), ont permis l'obtention de taux d'extraction de chrome respectivement de 86% et 96%, voir tableau(14) et figures (20a) et (20b). Ces valeurs sont du même ordre d'importance que celles obtenues lors de la procédure 2 en milieu basique, tableau (10) page (75).

En ce qui concerne les tests témoins, les taux d'extraction du chrome en milieu chlorhydrique et sulfurique tableau (15), ont donné respectivement 26% et 46%, tandis que le milieu basique à 0,1N a donné un taux d'extraction de 13%.

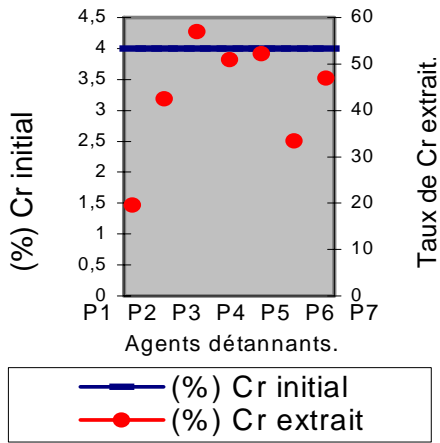
Ces taux sont inférieurs à ceux obtenus lors de la procédure 1, voir tableau (7) page (69).

En milieu basique aux concentrations de 0,5N, 1N et 5N, il y a eu dégradation totale des dérayures. Il est à noter que ce milieu utilisé seul ne favorise pas une bonne extraction du chrome, tableau (15).

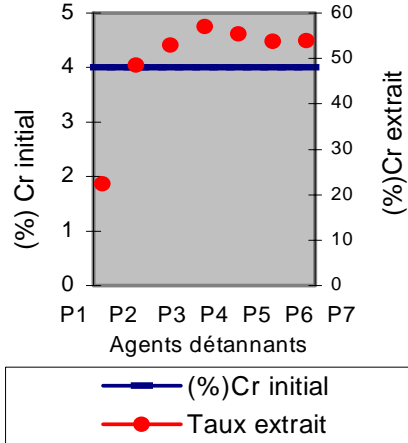
Les taux d'extraction du chrome en présence d'agents détannants sont globalement moins importants que ceux obtenus lors de la procédure 2, et plus particulièrement pour NaOH à 1N, voir tableau (14) et (10) page (75).

Dans le cas de la procédure 3, ce phénomène peut être expliqué par la réactivité et l'action des groupements (OH) plus sensibles (d'où dégradation et faible extraction)

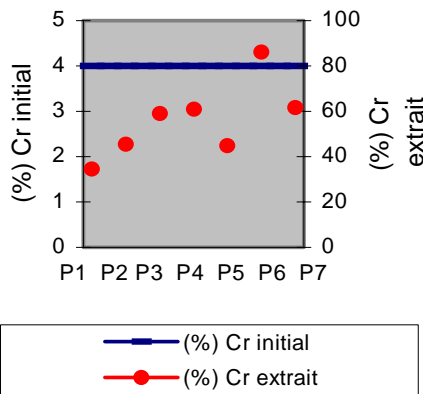
Fig(18):Taux d'extraction du chrome en milieu HC (2,5N)



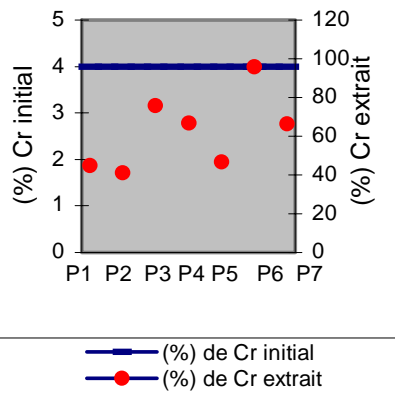
Fig(19):Taux d'extraction du chrome en milieu H2SO4 (2,5N).



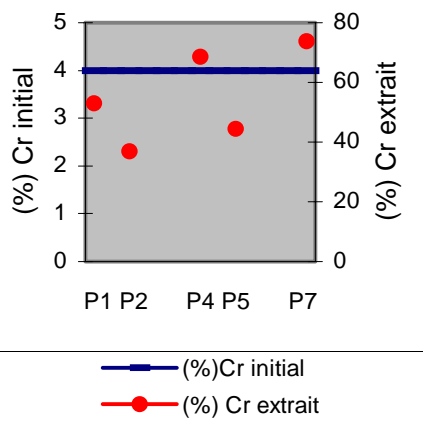
Fig(20a): Taux d'extraction du chrome en milieu basique NaOH à 0,1 N



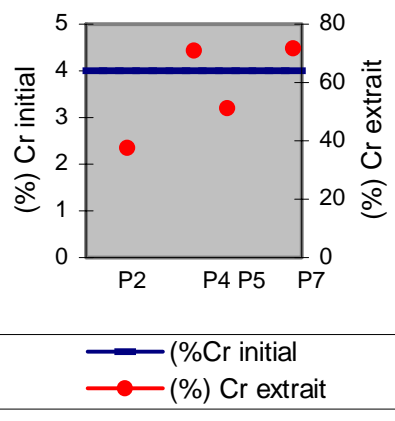
Fig(20b): Taux d'extraction du chrome en milieu basique NaOH à 0,5 N



Fig(20c):Taux d'extraction du chrome en milieu basique NaOH à 1 N



Fig(20d): Taux d'extraction du chrome en milieu NaOH à 5 N.



## 2.6) Choix de l'agent détannant le plus performant :

En milieu basique, le phénomène de détannisation avec le tartrate a été fortement marqué. Ce comportement est dû probablement à la forte dissociation des complexes de chrome fixés au collagène et instables dans ce milieu. La présence des groupements hydroxyles favorise l'ionisation des groupements carboxyliques du tartrate, d'où l'interaction chimique intense des ligands de ce dernier avec les cations métalliques du chrome, qui forment des complexes plus stables.

Le tartrate de potassium en milieu basique (procédures 2 et 3), voir tableau (10) et (14), nous a permis l'obtention d'un taux d'extraction du chrome très important (94% et 96%) ainsi qu'un déchet dépollué fortement blanchâtre. Il s'avère être l'agent détannant le plus efficace et possédant un fort pouvoir d'extraction.

En plus, le poids de cendre obtenu avec cet agent a été réduit considérablement (environ 85% de réduction en poids) tableau (9).

En conséquence, la suite de notre expérimentation reposera essentiellement sur l'étude de cet agent détannant en milieu basique.

## 3) Optimisation des paramètres ayant une influence sur l'extraction du chrome.

Il y a lieu de préciser que l'objectif de notre travail, c'est de trouver un agent détannant et l'utiliser dans les meilleures conditions d'efficacité et de facilité d'emploi proche de la neutralité. Autrement dit, dépolluer à moindres coûts.

Les paramètres susceptibles de jouer un rôle prépondérant sont :

- A) La concentration de l'agent détannant (Tartrate de potassium).
- B) Le pH du bain de détannisation.
- C) La température et le temps de contact dans les bains.

### 3.1) Détermination de la concentration optimale de détannisation:

#### a) Procédure :

Les échantillons (05grs) de dérayure sont repartis dans six (06) bains contenant chacun 100 ml d'eau et le tartrate à différentes concentrations (température ambiante et pH neutre).

Le pH initial des différents bains a été relevé. Après de 72 heures de contact, le pH final des bains est relevé. Les échantillons de dérayure sont extraits, essorés et rincés. Après essorage, ils sont incinérés à 775 +/- 25 c°, puis le dosage du chrome a été effectué comme précédemment.

**b) Résultats :**

**b1) Observations ( bains et dérayures) :**

Les paramètres observés (tableau 16) portent sur l'état physique des bains et des déchets en fin du traitement :

**Tableau (16) :** Etat physique des bains et des dérayures.

Concentrations de tartrate de K	Couleur Initial des bains	Observations			
		Couleur des bains	Couleur dérayures	Dégradation	Gonflement
[C1 = 0,01N	Incolores	Presque Incolore	<b>BLEU FONCE</b>	Non	Faible
[C2]= 0,05N		Violet faible intensité	Bleu foncé	NON	Faible
[C3]= 0,1N		Violet faible intensité	Bleu moins foncé	Non	Faible
[C4]= 0,5N		Vert non intense	Bleu peu blanchâtre	Non	Faible
[C5]= 1N		Vert moyenne intensité	Bleu blanchâtre	Non	Moyen
[C6]= 2N		Vert intense	Bleu blanchâtre	Non	Moyen

**Commentaires :**

Comme nous pouvons le constater, les colorations des bains s'intensifient avec l'augmentation de la concentration en tartrate. Elle vire de l'incolore au violet puis au vert. Parallèlement, la coloration des déchets vire progressivement du bleu foncé au bleu blanchâtre.

Dans le cas de bain à faible concentration en tartrate, la solution pénètre les dérayures et les colore en bleu foncé, par suite de la précipitation du chrome, sans une extraction importante.

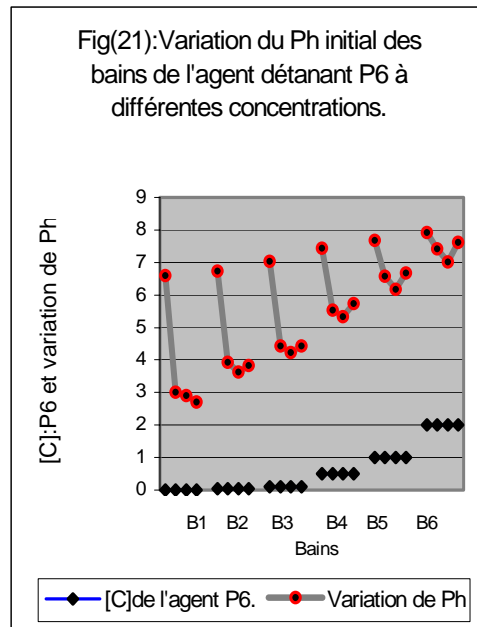
Dans le cas de bains à fortes concentrations en tartrate, la coloration bleu foncé des dérayures se propage dans le bain qui prend une coloration verte intense. Au cours de ce transfert progressif, les dérayures perdent de plus en plus leur teinte, se dégonflent et deviennent de plus en plus flasques et blanchâtre.

**b2) pH initial et final des différents bains :**

Les valeurs de pH relevées à différents temps, sont portées sur le tableau(17) et la figure (21) ci dessous :

**Tableau (17) :** Variation du pH des bains.

Concentrations de tartrate de K	pH des bains			
	pH Initial Sans dérayures	pH après 2 heures	pH après 24 heures	pH après 72 heures
[C1]=0,01N	6,6	3	2,9	2,7
[C2]=0,05N	6,73	3,93	3,63	3,83
[C3]=0,1 N	7,03	4,43	4,23	4,43
[C4]=0,5 N	7,43	5,53	5,33	5,73
[C5]= 1 N	7,68	6,58	6,18	6,68
[C6]= 2 N	7,92	7,42	7,02	7,42



P6 : Tartrate de K.

**Commentaires :**

On remarque que le pH initial des différents bains évolue avec celui de la concentration en tartrate.

Dans l'ensemble des cas, le pH initial diminue progressivement au cours du processus de détannisation. L'importance de cette diminution décroît (Stabilisation du pH initial) avec l'augmentation de la concentration de tartrate, fig (21).

Cela peut être expliqué par le fait qu'aux faibles concentrations de tartrate, il y a absorption de l'agent détanant mais une désorption (extraction) faible. Ce qui peut être à l'origine de la diminution du pH du bain.

Avec des concentrations de plus en plus fortes en tartrate, l'absorption et la désorption s'équilibrent progressivement, d'où la stabilité du pH et l'extraction du chrome plus importante.

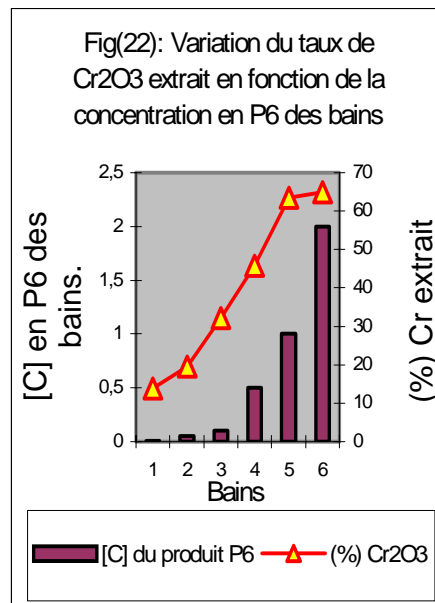
En fin de traitement, les bains acides sont de couleurs violettes (faible extraction). Plus le pH final est proche de la neutralité plus la coloration du bain devient verte plus intense, voir tableaux (16), (17), (18).

### b3) Dosages du Chrome dans les cendres :

Les résultats de dosage du chrome dans les cendres d'échantillons de dérayure traités sont présentés dans le tableau (18) et la figure (22) ci dessous :

**Tableau (18) :** Taux d'extraction du chrome.

Concentrations de tartrate de K	Résultats de dosage de Chrome	
	Teneurs (%) en chrome résiduel par rapport au chrome initial (4%)	Taux (%) de Chrome extrait par rapport au 100% du chrome initial
[C1] = 0,01N	3,45	13,75
[C2] = 0,05N	3,22	19,5
[C3] = 0,1N	2,71	32,25
[C4] = 0,5N	2,17	45,75
[C5] = 1N	1,46	63,5
[C6] = 2N	1,4	65



P6 : Tartrate de K.

### Commentaires :

Nous remarquons que les taux d'extraction du chrome dépendent étroitement de la concentration en tartrate, les valeurs les plus importantes obtenues sont de l'ordre de 63,5% et 65% qui correspondent respectivement aux concentrations [C5]=1N et [C6]=2N en tartrate. Plus la concentration de ce dernier diminue, plus l'extraction est faible.

Les concentrations optimales de détannisation obtenues avec le tartrate de potassium à température ambiante et pH neutre sont : [C5] = 1N et [C6] = 2N.

### 3.2) Détermination du pH optimal de détannisation :

#### a) Procédure :

L'étude a été menée avec les concentrations optimales du tartrate retenues à savoir : [C5] = 1N et [C6] = 2N, voir tableau(18).

Pour cela, nous avons préparé deux batteries de cinq (05) baignoires chacune.

- *Première batterie* : 100 ml d'eau, le tartrate à la concentration [C5] et l'hydroxyde de sodium à différentes concentrations (1N, 0,5N, 0,1N, 0,05N, 0,01N).

- *Deuxième batterie* : 100ml d'eau, le tartrate à la concentration [C6] et l'hydroxyde de sodium à différentes concentrations (1N - 0,5N - 0,1N - 0,05N et 0,01N).

Après avoir relevé le pH initial des baignoires, Les échantillons de dérayures sont introduits dans les différents baignoires et y séjournent 72 heures à température ambiante.

En fin de traitement, le pH final des baignoires est relevé. Les éprouvettes sont essorées, rincées, puis incinérées à 775°C +/- 25.

La cendre de chaque échantillon est dosée comme précédemment.

**b) Résultats :**

**b1) Observations (bains et dérayures) :**

Les paramètres observés, tableau (19) portent sur l'état physique des bains et des déchets en fin du traitement :

**Tableau(19) :** Etat physique des bains et des dérayures.

[C] de tartrate de K	Observations	Concentrations en NaOH				
		1N	0,5N	0,1N	0,05N	0,01N
[C5] = 1N	CB	Vert intense ++++	Vert foncé ++	Vert moyen Intense +	Vert non Intense +-	Incolore --
	CD	Dégradation totale. Bain Visqueux.	Fortement Blanchâtre ++++	Blanchâtre +	Bleuâtre sans blancheur	Grise
	D	Dégradation prononcée	Moins défibrillée Très tombée	Très légère Défibrillation Non tombée	Non Défibrillée Non tombée	Non Défibrillée Non tombée
	G	-----	++++ Fort	+++ Moyen	++ Moyen	+ Faible
[C6] = 2N	CB	Vert intense ++++	Vert foncé +++	Vert moyen Intense ++	Vert non Intense +	Vert très léger faible +-
	CD	Dérayures gélifiée. Bain visqueux de fond vert	Très Blanchâtre +++	Blanchâtre +	Bleuâtre sans blancheur	Grise
	D	Défibrillation Prononcée très tombée	Moins Défibrillée Très tombée	Très légère Défibrillation Peu tombée	Non Défibrillée Non tombée	Non défibrillée Non tombée
	G	++++ Fort	++++ Fort	+++ Moyen	++ moyen	+ Faible

**CB** : couleur des bains. **CD** : couleur des dérayures. **D** : dégradation. **G** : gonflement

**Commentaires :**

Nous remarquons que dans les deux cas de concentration en tartrate, plus la concentration en alcali diminue, plus les bains deviennent moins colorés, les dérayures prennent une teinte bleue ou grise. Leur dégradation et leur gonflement sont de plus en plus faibles.

A fortes concentrations en alcali (1N et 0,5N), les dérayures subissent une dégradation importante

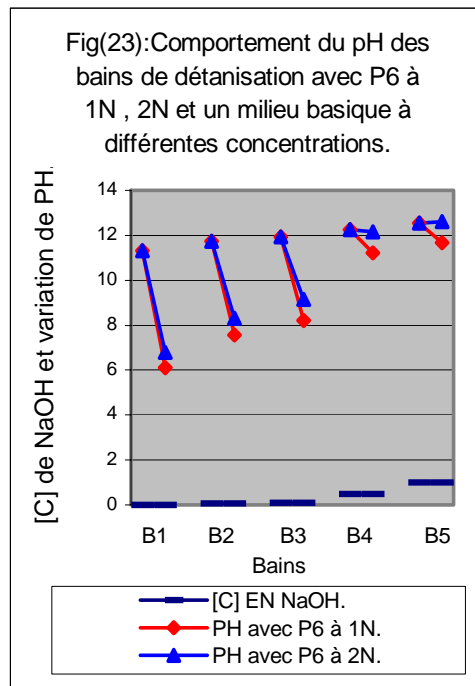


**b2) pH initial et final des différents bains :**

Le pH initial et final des différents bains sont présentés dans le tableau(20) ci après :

**Tableau (20) :** Variation du pH des bains.

Concentrations de tartrate de K	Concentration de NaOH									
	1N		0,5N		0,1N		0,05N		0,01N	
	pHi	pHf	pHi	pHf	pHi	pHf	pHi	pHf	pHi	pHf
[C5] =1N	12,55	11,66	12,27	11,21	11,94	8,2	11,73	7,56	11,31	6,1
[C6] =2N		12,6		12,15		9,14		8,3		6,8



P6 : Tartrate de K.

**Commentaires :**

Aux faibles concentrations de la base (0,01N et 0,05N), le pH subit une chute considérable, ce qui peut s'expliquer probablement, par une forte absorption de l'agent détartrant et de l'alcali du bain par les dérayures, avec limitation d'une désorption du chrome.

On passant progressivement aux plus fortes concentrations en alcali, le pH initial des bains se stabilise de plus en plus (la chute du pH initial est moins importante). Ce qui est dû probablement, à l'absorption plus importante de l'agent détartrant suivi de la précipitation du chrome ainsi que de sa désorption plus intense dans les bains.

L'augmentation de la concentration de la base stabilise de plus en plus le pH du bain de détannisation, ce qui s'explique par une absorption et désorption en équilibre progressif, accompagné d'une extraction du chrome de plus en plus considérable. Cependant, les fortes concentrations en base dégrade les dérayures.

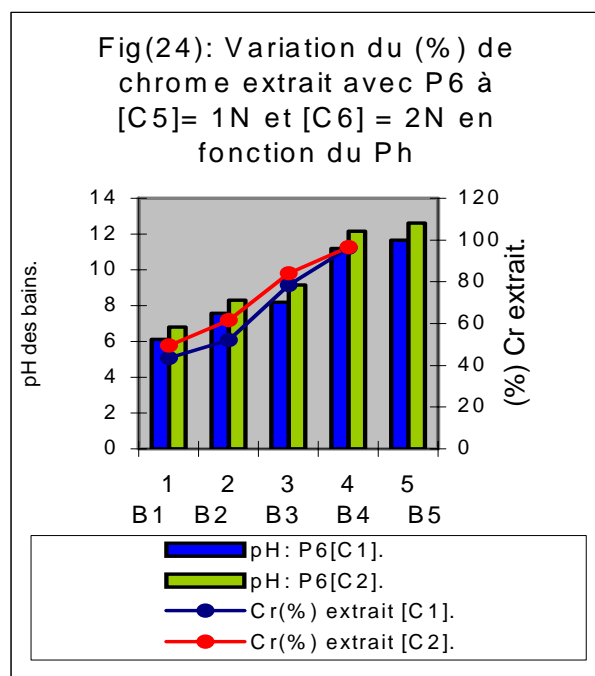
### b3) Dosages de chrome dans les cendres :

Les résultats de dosage de chrome dans les cendres des échantillons de dérayure traités sont présentés dans le tableau (21) ci dessous :

**Tableau (21) :** Taux d'extraction du chrome.

[C] de tartrate de Potassium	Concentrations de NaOH									
	1N		0,5N		0,1N		0,05N		0,01N	
	Cr(%) résiduel	(%)Cr extrait	Cr (%) résiduel	(%)Cr extrait	Cr(%) résiduel	(%)Cr extrait	Cr(%) résiduel	(%)Cr extrait	Cr(%) résiduel	(%)Cr extrait
[C5]=1N	Dégradation		0,15	96,25	0,86	78,5	1,92	52	2,26	43,5
[C6]=2N	Dégradation		0,14	96,5	0,64	84	1,53	61,75	2,02	49,5

P6 : Tartrate de K.



**Commentaires :**

Les taux d'extraction les plus importants sont obtenus avec les fortes concentrations en alcali. C'est le cas des bains à concentration 0,5 N en NaOH ayant donné un taux d'extraction de chrome de l'ordre de 96% pour les deux cas de concentration en tartrate.

La concentration en alcali de (1N), dégrade les échantillons. Cependant les faibles concentrations de l'alcali (diminution considérable du pH initial avec une faible désorption), ont donné de faibles taux d'extraction du chrome.

Les taux d'extraction du chrome obtenus avec le tartrate (1N et 2N) et en présence de NaOH (0,5N) présentent sensiblement la même valeur, tableau (21).

De ce fait, dans le but d'une optimisation maximale, nous avons jugé utile de réaliser une expérience supplémentaire dans les conditions suivantes :

- Concentration en tartrate : 1N.
- Concentration en alcali : 0,25N.
- Température ambiante.
- Temps de contact : 72 h.

**3.3) Traitement de la dérayure avec le tartrate de potassium (1N) en milieu basique NaOH (0,25N), à température ambiante et pendant 72 h :**

a) **Procédure :** La procédure est similaire à la précédente.

b) **Résultats :**

**b1) Observations (bains et dérayures) :**

Les paramètres observés, tableau (22) et (23) portent sur l'état physique des bains et des déchets en fin du traitement :

**Tableau (22) :** Etat physique du bain et des dérayures.

[C] P6	pH		[C] de NaOH	Observations			
	pHi	pHf		Couleur du bain	Couleur dérayure	Gonflement	Dégradation
1N	12,1	11	0,25N	Vert foncé	Très blanchâtre	Très gonflée	Faible défibrillation

P6 : Tartrate de K.

**Commentaires :**

Le bain est coloré en vert foncé. La dérayure, après traitement est fortement blanche, ce qui explique une forte désorption vers le bain du chrome précipité.

**b2) pH initial et final :**

Le pH initial du bain ne présente pas une grande variation en fin de traitement, tableau (23).

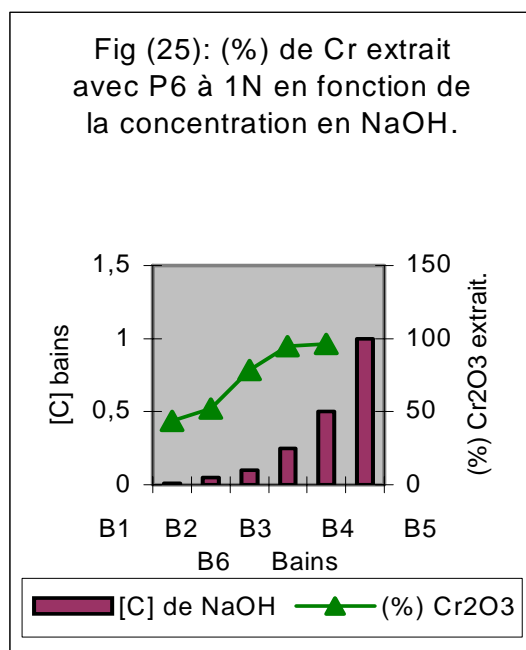
**b3) Dosage du chrome dans les cendres :**

Le dosage du taux de chrome dans l'échantillon traité est porté sur le tableau (23) ci dessous :

**Tableau 23 :** Taux d'extraction du chrome et variation du pH.

[C] <sub>P6</sub>	Observations		NaOH (N)	Evolution du pH durant 72 h de contact							(%) Cr résiduel	(%) Cr extrait
				pH1	pH2	pH3	pH4	pH5	pH6	pH7		
1N	Couleur du bain	Vert foncé	0,25	12,1	12,3	12	12,2	12	11,5	11	0,2	95
	Couleur dérayures	très blanchâtre.										
	Dégradation	Légèrement défibrillées										
	Gonflement	Fort.										

P6 : Tartrate de K.



P6 : Tartrate de K.

**Remarque :** La figure (25) comporte les résultats obtenus sur la figure (24), dans laquelle nous avons introduit le taux d'extraction obtenu après l'utilisation d'une concentration de 0,25 N en NaOH avec le tartrate à 1N.

**Commentaires :**

La dérayure augmente de volume progressivement jusqu'à gonflement maximal, puis se trouve ensuite engagée dans un processus inverse, c'est à dire, dégonflement. En fin de l'opération, elle apparaît très blanchâtre et très flasque par suite des espaces interfibrillaires libérés, suite au départ du chrome.

Le taux d'extraction du chrome avec le tartrate de potassium à 1N en milieu basique (0,25N en NaOH), est de 95% (valeur proche de celle obtenue avec 0,5N de NaOH et 1N en tartrate), ce qui est très appréciable.

Les conditions de détannisation les plus avantageuses, sont :  
Tartrate de potassium (1N) et NaOH (0,25N) avec une durée de contact de 72 h à température ambiante.

**3.4) Etude de l'influence de la synergie de la température et du temps de contact :**

**a) Procédure :**

Nous avons préparé trois (03) batteries de trois (03) échantillons chacune. Puis l'ensemble est traité avec le tartrate à 1N, en présence de NaOH (0,25N) avec des temps de contacts variables soit, 30 min, 90 min et 180 min et à différentes températures : ambiante (25c°), 35 c° et 45 c°.

**b) Résultats :**

**b1) Observations (bain et dérayures) :**

Les paramètres observés, portent sur l'état physique des bains et des déchets en fin de traitement, tableau (24) :

**Tableau (24) : Etat physique des bains et des dérayures.**

Temps de contact (min)	Observations											
	Couleur des bains à différentes températures			Couleur des dérayures à Différentes températures			Dégradation des dérayures à différentes températures			Gonflement des dérayures à différentes températures		
	T(amb) (C°)	35 (C°)	45 (C°)	T(amb) (C°)	35 (C°)	45 (C°)	T(amb) (C°)	35 (C°)	45 (C°)	T(amb) (C°)	35 (C°)	45 (C°)
30	VIM	VIM	VFI	BLB	BB	BB	ND	LD	LD	GM	GI	GF
90	VIM	VIM	VFI	BLB	BB	BPB	ND	LD	LD	GM	GI	GF
180	VIM	VIM	VFI	BLB	BB	BPB	ND	LD	FD	GM	GI	GF

**VIM** : Vert d'intensité moyenne. **VFI** : Vert fortement intense. **BLB** : Bleu légèrement blanchâtre.

**BB** : Bleu blanchâtre. **BPB** : Bleu plus blanchâtre. **ND** : Non dégradé. **LD** : Légèrement dégradé.

**FD** : Fortement dégradé. **GM** : Gonflement moyen. **GI** : Gonflement important. **GF** : Fort gonflement.

#### Commentaires :

L'intensité des couleurs des bains, le gonflement et la dégradation des déchets augmente beaucoup plus avec la température qu'avec le temps de contact.

Pour les hautes températures des bains, les dérayures traitées subissent un très fort gonflement et finissent par subir une dégradation considérable, ce qui n'est pas le cas pour la température ambiante.

**b2) pH initial et final :**

Les temps de contact et les températures utilisés n'ont aucun effet important sur la variation de pH, tableau (25).

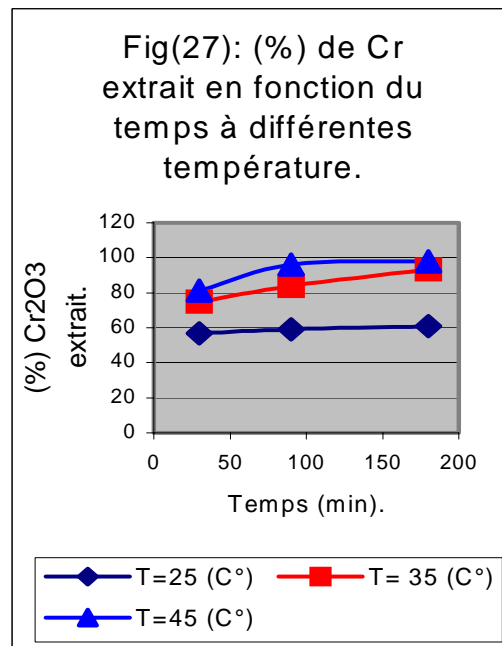
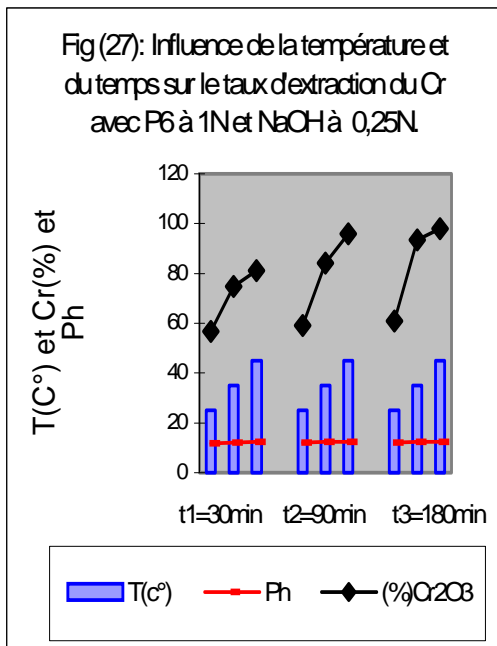
**b3) Dosage du chrome dans les cendres :**

Les résultats de dosage de chrome sont portés dans le tableau (25) ci après :

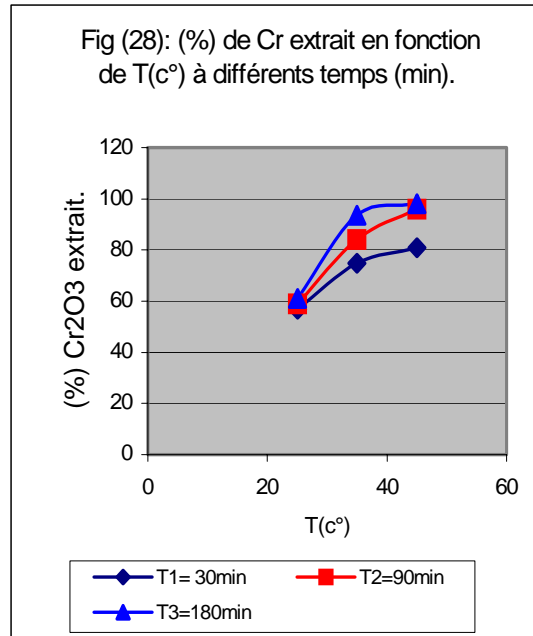
**Tableau (25) :** Taux d'extraction du chrome et variation du pH.

[C](N) P6	[C] (N) NaOH	Temps (min)	T(C°)	pHi NaOH	pHf	(%)Chrome résiduel	(%) chrome extrait
1	0,25	30	Amb	12,1	11,9	1,73	56,75
			35		12,1	1,01	74,75
			45		12,3	0,76	81
		90	Amb		12	1,65	59
			35		12,3	0,64	84
			45		12,3	0,13	96
		180	Amb		12,2	1,56	61
			35		12,3	0,26	93,5
			45		12,3	0,08	98

**P6 :** Tartrate de potassium. **Amb :** Ambiante



P6 : Tartrate de K.



**Commentaires :**

La température et le temps de contact sont deux facteurs qui favorisent l'absorption de l'agent détannant et l'extraction du chrome.

Les figures (27) et (28) nous montrent respectivement la variation des taux d'extraction en fonction du temps et de la température.

Dans tous les cas de figure, on enregistre une augmentation considérable du taux d'extraction du chrome avec l'élévation de la température du bain d'extraction, tableau (25) et fig (28). Elle est cependant moins importante avec l'augmentation du temps de contact, figure (27).

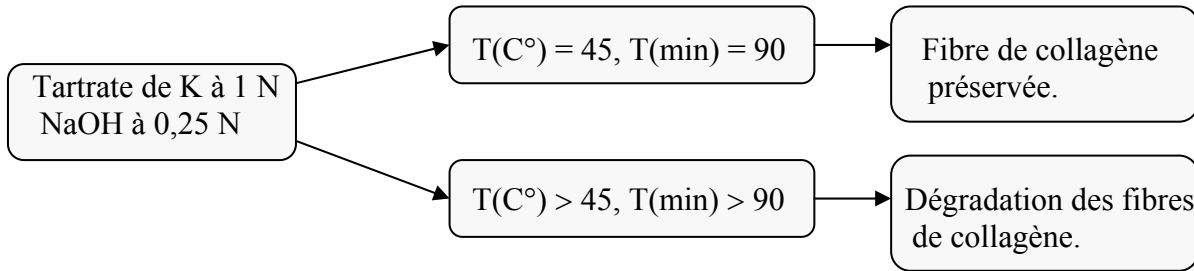
Des taux d'extraction importants, de l'ordre de 96% et 98% ont été obtenus avec respectivement des temps de contact de 90min, 180min et une température du bain de 45C°, tableau (25).

**Conditions opératoires idéales :**

- Tartrate de potassium : 1 N.
- Milieu basique (NaOH) : 0,25 N.
- Température : 45 C°.
- Temps de contact : 90 min.

Cependant, ces deux facteurs peuvent être utilisés pour obtenir soit des fibres de collagène préservées, soit dégradées.





**3.5) Etude de l'influence du temps de contact sur le taux d'extraction du chrome avec le tartrate à 1N et le milieu alcalin à 0,25N à température ambiante :**

L'expérience précédente nous a donné un taux d'extraction de chrome de 95% pour un temps de contact de 72 heures.

La présente série d'expérience nous permettra de déterminer le temps de contact nécessaire pour atteindre cette valeur optimale d'extraction du chrome (95%) obtenue précédemment, ainsi que l'évolution dans les taux d'extraction durant le processus de détannisation.

**a) Procédure :**

En utilisant les concentrations optimales en tartrate et en alcali déterminées précédemment, nous avons réalisé une série d'expériences pour étudier la variation du taux d'extraction du chrome en fonction du temps de contact à température ambiante ( $T \sim 20$  à  $25\text{ C}^\circ$ ).

Un nombre de sept (07) échantillons de dérayure de (05) grs chacun ont été traités dans des bains contenant chacun 100 ml d'eau, le tartrate à 1N et NaOH à 0,25N. Leur traitement est effectué à différents temps et à température ambiante.

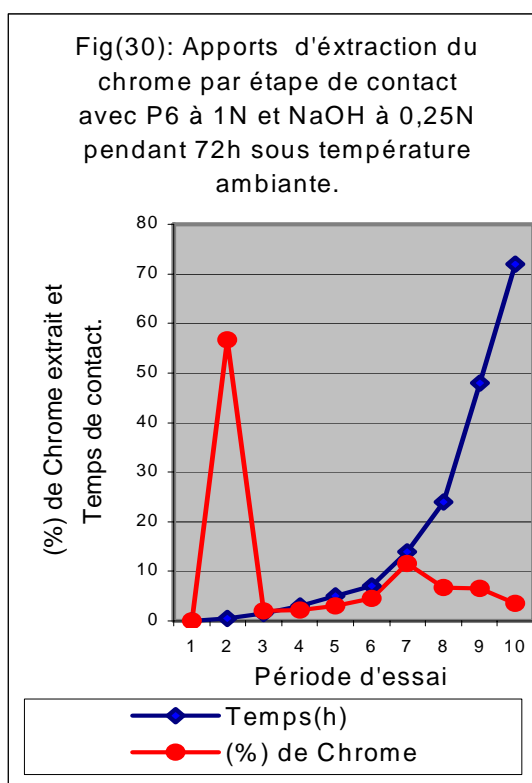
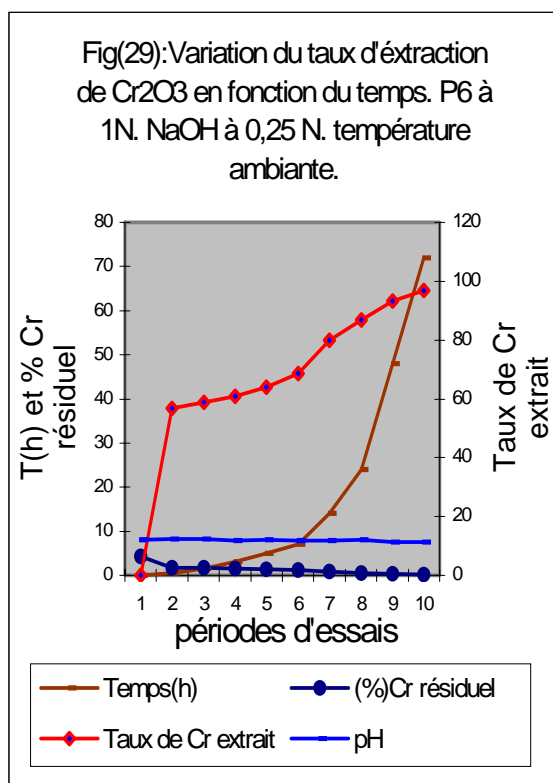
Après chaque temps de contact, un échantillon est essoré, rincé puis incinéré. Le dosage de chrome dans les cendres est effectué comme précédemment.

**b) Résultats :**

Les résultats des différents dosages de chrome sont portés sur le tableau(28) ci après :

**Tableau (28) :** Taux d'extraction du chrome en fonction du temps à température ambiante.

[C] <sub>P6</sub> :tartrate de K (N)	1									
[C] de NaOH (N)	0,25									
Temps (h)	0	1/2	1 1/2	3	5	7	14	24	48	72
(%) Chrome (extrait)	0	56,75	58,75	61	64	68,5	80	86,75	93,25	96,75



P6 : Tartrate de K.

**Commentaires :**

Nous observons qu'à température ambiante, le tartrate à 1N en milieu basique à 0,25N donne des taux d'extraction du chrome qui augmentent avec le temps de contact, tableau (28) et fig (29) et (30).

Le pH ne subit pas une diminution significative au cours du processus, ce qui peut s'expliquer probablement par les phénomènes d'absorption et de désorption qui s'effectuent simultanément.

L'extraction du chrome au cours du processus, se déroule en deux phases successives :

- **Phase 1** : Elle est caractérisée par une forte et rapide désorption du chrome (56,75%) dans le bain, qui se produit après une demi-heure de contact. Ce taux élevé est dû probablement à l'extraction du chrome aggloméré dans le déchet.
- **Phase 2** : Caractérisée par une faible et lente désorption du chrome (40%) dans le bain, qui se produit après 71 heures et demi de contact.

Les apports d'extraction du chrome pendant la phase 2 sont très faibles comparativement à celle de la phase 1. Cela est probablement dû à :

- a) La saturation progressive en chrome des bains qui peut ralentir la désorption.
- b) L'extraction plus difficile du chrome lié au collagène.

#### **4) Traitements et valorisations possibles du déchet :**

Nous avons remarqué tout au long de l'étude que notre support (fibre de collagène du déchet), pouvait selon les conditions opératoires (concentration de l'agent détannant et de la base, la température et le temps de contact), subir une dégradation ou non.

##### **4.1) Traitement sans dégradation de la fibre de collagène :**

La procédure de traitement sans dégradation est réalisable selon les conditions suivantes :

- Tartrate de potassium à 1N.
- Hydroxyde de sodium (NaOH) : 0,25N.
- Durée de contact : 72 heures. Température ambiante et avec une Durée de
- Température :

Elle nous permet l'obtention d'un déchet détanné très blanchâtre, non dégradé et un bain vert intense (liquide). Cette procédure est plus simple et ne nécessite pas d'autres actions complexes pour la séparation du déchet détanné du bain de détannisation, (voir diagramme (1) ci dessous).

Ce traitement peut être utilisé pour :

- 1) La valorisation du chrome par son recyclage dans le processus du tannage.
- 2) La valorisation des fibres du collagène dans divers domaine tels que les matériaux fibreux, composites et stratifiés.

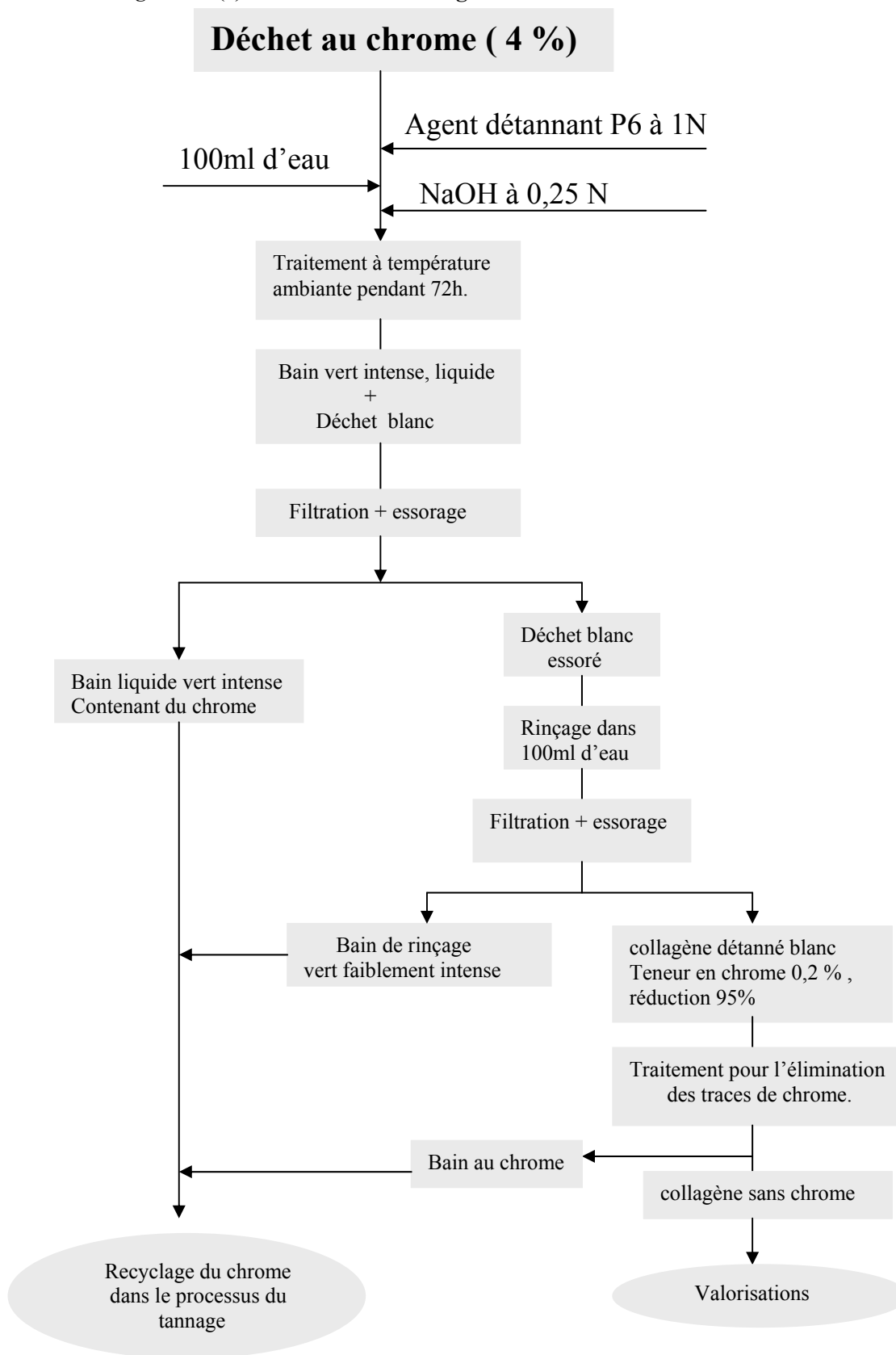
##### **4.2) Traitement avec dégradation de la fibre de collagène :**

Le traitement par dégradation des fibres du collagène, peut être obtenu de différentes manières :

- 1) Soit par l'utilisation de la base (NaOH) à une concentration supérieure ou égale à 0,5N avec introduction du facteur température.
- 2) Soit par l'utilisation de tartrate de potassium à 1N en milieu basique à 0,5N ou plus et pendant une durée de contact de 72 heures à température ambiante.
- 3) Ou bien par l'utilisation du tartrate à 1N en milieu basique (NaOH) à 0,25 N avec une température de bain supérieure à 45°C et un temps de contact supérieur à 180 min.

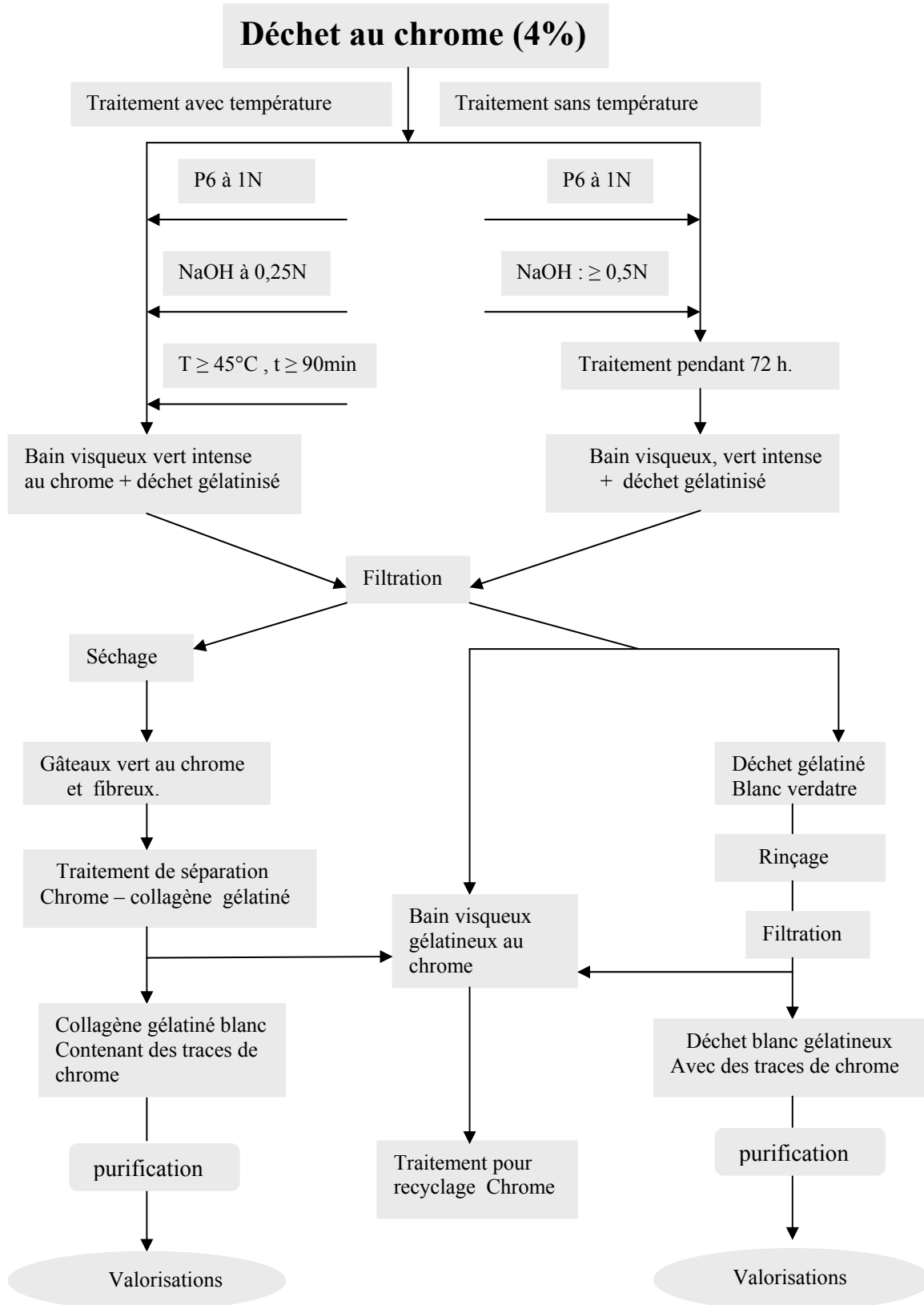
Le traitement avec dégradation totale du déchet, entraîne l'obtention d'un bain de couleur vert intense, très visqueux, Ce qui nécessitera d'autres actions supplémentaires qui nous permettrons la séparation et la récupération du chrome du collagène dégradé (voir diagramme (2) ci dessous).

Diagramme (1) : Traitement sans dégradation des fibres.



P6 : Tartrate de potassium.

Diagramme (2) : Traitement avec dégradation des fibres.



P6 : Tartrate de potassium

## **Conclusion :**

La détannisation (dépollution) des déchets du cuir au chrome, par voie chimique est une procédure qui s'avère amplement possible.

L'expérimentation que nous avons menée en premier lieu selon trois procédures de traitement distinctes, nous a permis d'affirmer que le tartrate de potassium est l'agent chimique détannant le plus performant. Son action se manifeste nettement en milieu alcalin.

Ensuite, il nous a fallu déterminer l'influence de certains facteurs tels que la température, le pH et le temps de contact sur le phénomène de détannisation avec cet agent détannant.

Les résultats expérimentaux obtenus, nous ont montré que cet agent détannant, en plus de son pouvoir d'extraction du chrome, sa présence dans un milieu alcalin, provoque des réactions de compétition par l'inhibition des groupements  $\text{OH}^-$  et par conséquent, il atténue leur action énergétique. Il est donc un protecteur pour les fibres du collagène.

Ce double rôle de cet agent détannant, a permis la formation de complexes de chrome plus stables, ce qui a favorisé leur forte désorption dans le bain de détannisation et leur extraction. Le taux d'extraction maximal atteint avec cet agent détannant à 1N, en présence de NaOH à 0,25N et un temps de contact de 72 heures à température ambiante est de l'ordre de 95%.

Lorsque la base agit seule, on a souvent enregistré une dégradation totale des fibres du collagène, ce qui est dû à l'action énergétique des groupements  $\text{OH}^-$ , qui se trouvent dans ce cas sans ligands concurrent.

L'influence de la température a deux actions opposées. Elle peut contribuer à réduire le temps de contact d'une manière significative. Néanmoins, elle favorise aussi la dégradation progressive du collagène lors du traitement (l'extraction du chrome abaisse la température de rétraction du collagène d'où sa dégradation et sa solubilisation progressive).

L'état physique final du collagène détanné avec cet agent dépend des grandeurs des différents paramètres mis en œuvre. Ainsi, selon les conditions opératoires, le collagène détanné est soit préservé et valorisé dans les matériaux composites, fibreux...etc, soit dégradé (gélatinisé). Dans les deux cas de figure le chrome peut être récupéré et recyclé dans le processus du tannage.

**Chapitre VI**

**IMPACT ECONOMIQUE ET ENVIRONNEMENTAL  
DE LA DETANNISATION DES DECHETS DE CUIR  
AU CHROME.**

## **Introduction :**

Tout au long de notre étude, l'importance des quantités de déchets solides au chrome générés par la tannerie mégisserie a été à maintes fois rappelée. Mais, il ne s'agit là que d'une réalité qui découle de nos différentes observations effectuées sur le terrain.

En Algérie, depuis la naissance de la tannerie mégisserie, aucune étude n'a été effectuée sur les quantités réelles de déchets au chrome rejetés par cette industrie.

Dans le but de montrer l'importance des résultats obtenus à travers l'étude effectuée, il est souhaitable de faire ressortir leurs répercussions économiques et environnementales.

Aussi la concrétisation de ces objectifs, implique la détermination préalable du taux de déchets générés pour chaque type de déchet et par type de peau traitée.

A partir de ces déterminations et sur la base des capacités de production installées, nous avons estimé à l'échelle nationale les taux de chrome et de collagène qui pourront être récupérés. Cela nous permettra en fin de compte de mesurer l'étendue de l'étude réalisée.

### **1) Génération de déchet au chrome :**

Les rejets solides issus essentiellement du processus du tannage, c'est à dire tannés au chrome[46], sont engendrés principalement au cours des opérations mécaniques ultérieures au tannage telles que, l'opération de dérayage et d'échantillonnage des peaux tannées, voir diagramme (1) ci après.

#### **1.1) Les déchets d'échantillonnage :**

L'échantillonnage des peaux tannées «en bleu» intervient après mûrissement des peaux. Cette opération consiste à donner au cuir une forme commerciale, ce qui nécessite la découpe des parties inutiles sur les périphéries des peaux. Ce traitement génère des quantités importantes de déchets solides en bleu sous forme de morceaux, d'épaisseurs et de surfaces variables[46]. Ils renferment des quantités considérables de chrome dont la teneur déterminée, avoisine la valeur de 4%, voir diagramme (1) ci après.

#### **1.2) Les déchets de dérayage :**

Les dérayures proviennent de l'égalisation en profondeur de la surface du côté chair des cuirs après tannage au chrome et au cours de l'opération mécanique de dérayage [46]. Elles se présentent sous forme de petits copeaux générés en quantités importantes, voir diagramme (1) ci après.



### 1.3) Les poussières de ponçage :

Ce déchet est généré au niveau d'un traitement mécanique appelé ponçage [46], qui consiste à poncer les surfaces irrégulières du côté chair du en cuir en bleu. Ce déchet est généralement sous forme de poussière bleu. Il est généré en sa quantité moins importante par rapport aux deux types de déchets cités précédemment, voir diagramme (1).

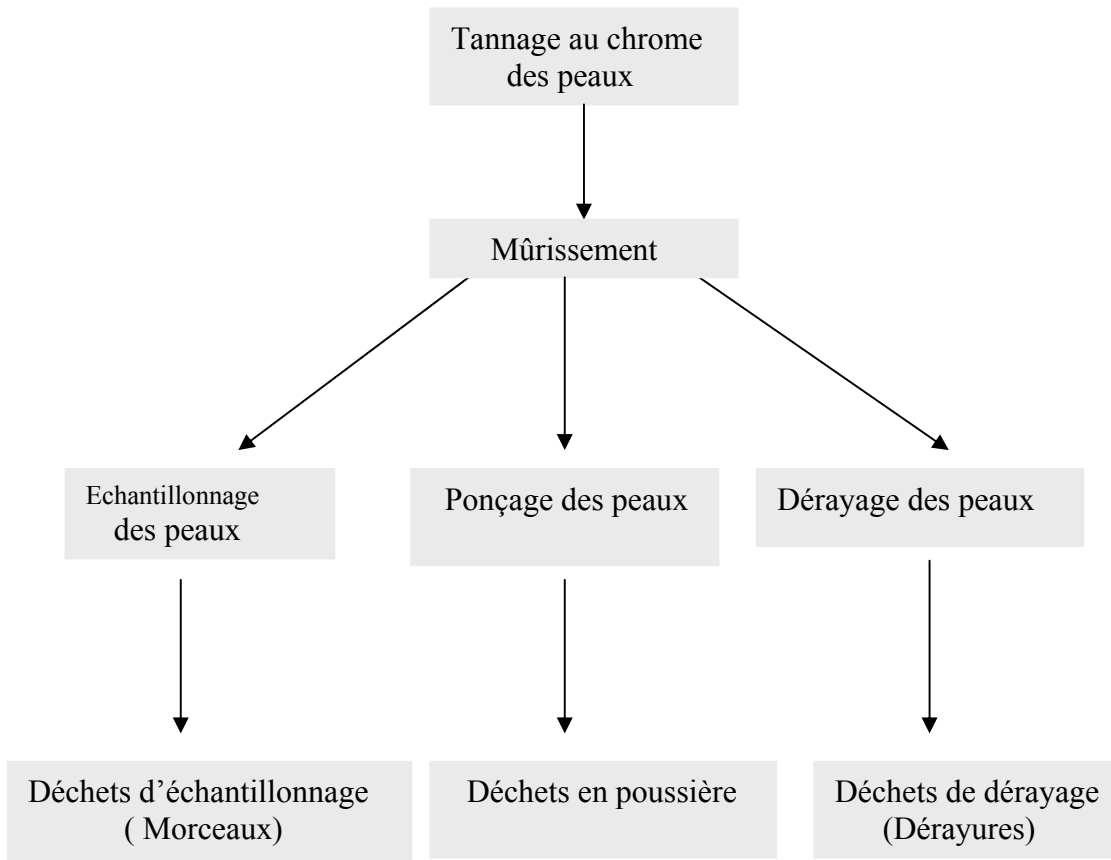


Diagramme (1).[67] : Génération de déchets au chrome « wet blue ».

## 2) Détermination du poids de déchets généré :

En Algérie, la quantification des différents déchets tannés n'a à aucun moment, constituée un souci ou un objectif pour les gestionnaires concernés. Leur valeur en terme de quantité reste ainsi, non déterminée.

Néanmoins, une estimation de la quantité de ces déchets (d'échantillonnage et de dérayage ) à l'échelle nationale, basée sur des expériences menées sur le terrain, a été effectuée au cours de la réalisation de la présente étude.

### 2.1) Procédure :

Elle a concerné les déchets d'échantillonnage et de dérayage de trois types de peaux, (ovin, caprin et bovin).

A cet effet, une série de 100 pièces pour chaque type de peau, a été suivie au niveau du dérayage et d'échantillonnage. Après chaque opération ; les déchets générés sont quantifiés.

La pesée est directement effectuée sur balance pour les déchets d'échantillonnage (copeaux). Pour les déchets de dérayage (dérayures), la différence du poids de 100 pièces de chaque type de peau avant et après le dérayage représente le poids des dérayures.

Les résultats des différentes pesées effectuées, sont représentées sur le tableau(1) ci après :

Tableau(1) : Poids de déchets par type de peau.

Types de déchets et poids	Types de peaux		
	Caprin. (100P)	Ovin. (100P)	Bovin. (100P)
Déchets d'échantillonnage (Kg)	14	13	32
Déchets de dérayage (Kg)	4	10	95

P : Peaux

D'après une étude d'évaluation des disponibilités de la peau brute sur le marché nationale [69], les capacités de traitement installées pour les deux secteurs privé et public sont représentées dans le tableau(2) ci dessous :

Tableau(2) : Quantité totale de peaux traitées par type et par secteur.

Secteurs	Types de peaux					
	Caprin		Ovin		Bovin	
	P/Jour	P/Année	P/Jour	P/Année	Tonnes/Jour	Tonnes/Année
Secteur public	9500	2375000	3500	875000	68	17000
Secteur privé	9800	2450000	2000	500000	7	1625
Totaux	19300	4825000	5500	1375000	75	18625

P : Peaux

## 2.2) Poids total des différents déchets :

Sur la base des capacités de traitement installées, nous avons déterminé la quantité totale de déchet générée pour chaque type de peau et de déchets sur une année.

Les quantités de déchets obtenues après calculs sont les suivants : voir tableau(3) ci dessous.

Tableau(3) : Poids des différents déchets.

Types de déchets et poids (Kg/Année)	Types de peaux		
	Caprin	Ovin.	Bovin.
Déchets d'échantillonnage	675 000	179 000	298 000
Déchets de dérayage	193 000	138 000	884 700

Si on soustrait d'humidité (environs 50%), les poids secs deviennent comme montré dans le tableau(4) suivant :

Tableau(4) : Poids des déchets sans humidité.

Types de déchets et poids sec (Kg/Année)	Types de peaux		
	Caprin.	Ovin.	Bovin.
Déchets d'échantillonnage	337500 (338 t)	89500 (90 t)	149000 (149 t)
Déchets de dérayage	96500 (97 t)	69000 (69 t)	443000 (443 t)
Total	434000	158500	592000

Poids total de déchets d'échantillonnage :

$$P1 = 576\ 000\ \text{Kg} = 576\ \text{tonnes.}$$

Poids total de déchets en dérayure :

$$P2 = 608\ 500\ \text{Kg} = 608,5\ \text{tonnes.}$$

Poids total de déchets secs (Echantillonnage + dérayure) :

$$P = 1\ 184\ 000\ \text{Kg} \approx \mathbf{1186}\ \text{tonnes/Année.}$$

### 2.3) Détermination de la quantité globale de chrome dans les déchets :

Elle est calculée à partir des différentes teneurs en chrome des différents déchets, tableau (5).

Tableau(5) : Teneur en chrome des différents déchets.

Types de déchets	(%) moyen en chrome par type de déchet.
Déchet d'échantillonnage caprin	4%
Déchet d'échantillonnage ovin	3,9%
Déchets d'échantillonnage bovin	2,2%
Déchets de dérayage	4%

La quantité globale du chrome retenue dans les déchets est présentée sur le tableau (6) ci dessous :

Tableau(6) : Teneur totale en chrome des différents déchets.

Types de déchets	Teneur totale en chrome par types de peaux		
	Caprin (Kg/Année)	Ovin (Kg/Année)	Bovin (Kg/Année)
Déchets d'échantillonnage	13000 13 t	3580 3 t	3000 3 t
Déchets de dérayage	3500 3,5t	2500 2,5 t	17000 17t
Total 1	16,5 t	5,5 t	20 t
Total	<b>42 tonnes</b>		

**2.4) Quantité de matière protéique (récupérable) à partir de la quantité globale de déchet :**

C'est la quantité de déchet globale de laquelle on soustrait le poids du chrome qu'elle renferme :

$$Q_{(\text{matière protéique})} = (1185 - 42) \approx \mathbf{1143} \text{ tonnes de matière sèche renfermant la matière protéique.}$$

**3) Estimation de la perte financière due au chrome rejeté:**

Prix du chrome : **85 DA / Kg**

Taux de chrome rejeté : **42 tonnes** = 42000 Kg

Perte financière due au chrome rejeté :

$$P = 42\,000 \times 85 = \mathbf{3.570.000 \text{ DA.}}$$

**4) Estimation du coût de mise en décharge et de destruction :**

La mise en décharge est payée trimestriellement à 250 000 DA

Ce qui donnera une valeur de : **1.000.000 DA/ année.**

**5) Perte financière globale :**

$$P_{\text{totale}} = 3.570.000 + 1.000.000 \approx \mathbf{4.570.000 \text{ DA.}}$$

## **Conclusion :**

En se basant sur les capacités de production des différentes unités de production de cuirs, public et privées, nous avons procédé en première étape, à l'estimation du taux de déchets globale généré par ces entreprises.

Le taux de déchets déterminé, d'une valeur atteignant 1185 tonnes, est d'une grande importance, eu égard à la teneur en chrome et au gisement protéique qu'il peut renfermer.

En effet, l'estimation effectuée sur la teneur en chrome globale de ces déchets a révélé, qu'ils peuvent comporter jusqu'à 40 tonnes ou plus de chrome par année.

La quantité de matière protéique récupérable est de l'ordre de 1140 tonnes ou plus par année.

Le coût relatif au chrome rejeté, effectué sur la base du prix d'un kilogramme de chrome à 85 DA, est de l'ordre de 3.570.000 DA. A ce coût, il y' a lieu de rajouter celui relatif à la mise en décharge des déchets et à leur destruction, estimé à 1.000.000 DA par année, ce qui donne un total de perte financière (récupérable) de l'ordre de 4.570.000 DA.

Quoi que ces déchets ne sont pas valorisables en équivalent de la matière première. Cependant, en plus du chrome, la récupération du gisement protéique qu'ils renferment, par l'utilisation de la procédure de détannisation par voie chimique et sa valorisation dans divers domaines tels que les matériaux composites et fibreux, peut correspondre à un coût considérable.

Il y' a lieu de rappeler qu'actuellement, ces déchets sont rejetés non seulement sans récupération financière, mais aussi sous paiement d'un coût de mise en décharge, qui ne présente guère l'équivalence des frais nécessaires pour la prise en charge des multiples maladies qu'ils provoquent chez l'être humain et leurs effets sur l'environnement.

A travers les données exposées relatives aux différents taux de rejets et leurs coûts (récupérables), on peut facilement déduire les impacts économiques et environnementaux de l'étude réalisée.



***CONCLUSION GENERALE***

## **Conclusion générale :**

Dans l'étude que nous venons de réaliser, nous avons fixé comme objectifs, la recherche et la mise en place d'un processus de dépollution (détannisation) par voie chimique de déchets de cuirs au chrome, pour tenter de soulager ce secteur confronté à ce jour, d'une part, au problème épineux relatif à ses rejets chromés et d'autre part à la réglementation environnementale intransigeante, issue de la mondialisation.

Dans la littérature et en dehors des procédures de traitement de ce déchet par incinération ou par digestion alcaline, c'est à dire, avec la production d'autres formes de pollutions et la perte des protéines du collagène, aucun travail n'a été abordé dans ce sens.

Cela offre à notre étude un caractère très original. Car, dans notre cas, d'une part, nous nous sommes basés essentiellement sur des données théoriques et d'autre part, le devenir de notre support (fibres de collagène) généré à des quantités considérables, ainsi que sa maîtrise et sa récupération pour une éventuelle valorisation dans les matériaux composites, ont constitué nos principales préoccupations.

A travers la présente étude, nous avons d'abord testé de différents agents chimiques en milieu aqueux (procédure 1), qui nous a servi de référence. Puis, ces agents ont été testés selon deux autres procédures différentes, la première à deux étapes (procédure 2) et la seconde en une étape (procédure 3).

Ces différents tests nous ont permis de mettre au point l'agent détannant le plus performant. Puis, d'autres séries d'expériences ont été menées pour optimiser les paramètres d'extraction du chrome.

Les résultats obtenus à travers nos investigations, sont très prometteurs. Les procédures de détannisation auxquelles la présente recherche a abouti, permet un taux de détannisation (dépollution) de l'ordre de 95%.

Le taux de chrome résiduel dans ces déchets < 5%, ne se présente que sous forme de traces, sans grand pouvoir polluant. Ces dernières peuvent être extraites et éliminées en mettant en œuvre d'autres procédures et moyens adéquats.



Les impacts économiques et environnementaux des résultats obtenus à travers l'étude, sont considérables. Des quantités énormes de chrome et de collagène fibreux, peuvent être récupérées. Le recyclage du chrome dans le processus du tannage et la valorisation du collagène détanné, constitueront non seulement des gains économiques pour ce secteur, mais aussi une assurance pour une production conforme aux principes du développement durable.

Vu l'originalité de ce travail, nous estimons qu'un grand pas est déjà effectué dans le sens des objectifs fixés. Cependant, la maîtrise complète de la détannisation, notamment dans sa partie optimisation, exige une connaissance profonde des multiples phénomènes chimiques qui se déroulent. De ce fait, nous sommes tenus d'avancer graduellement dans nos investigations, en introduisant d'autres moyens d'expérimentation efficaces, tels que les plans d'expériences.

La recherche de procédures adéquates pour le recyclage du chrome extrait, ainsi que l'élimination de ses traces dans les déchets détannés (fibres de collagène) et leurs valorisations possibles dans les matériaux composites, constituent nos perspectives principales dans le proche avenir.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

## Références bibliographiques :

- [1] : JACQUES GOBILLIARD. Tannage et corroyage de cuirs et peaux. Edition Eyrolles. 61, Boulevard Saint Germain- Paris (Ve). 1955.
- [2] : Pierre Paillard, Le tanneur et le mégissier. Libraire J-B. Bailliere, 19, rue Haute feuille, Paris (6<sup>e</sup>).1955.
- [3] : Donald Voet et Judith G.Voet. Biochimie. Deuxième édition 1995, par John Wiley et Sons, Inc, version française, De boeck Université s.a, 1998.
- [4] : C.Kessous, Biochimie structurale. Office des publications universitaire.1999.
- [5] : Jeannine Yon, Structure et dynamique conformationnelle des protéines. Edition Hermann, 115, bd St-Germain, Paris (VI),1969.
- [6] : M.M.Taylor., Diefendorf.E.J., Thomson.C.J., E.M.Brown., W.N.Marmer. Extraction of value added by-products from the treatment of chromium-containing collagenous waste generated in the leather industry. Bol.Tec. AQEIC, N°3. 124-150. Jul/Ag/September 1996.
- [7] : F.R.N.Gurd et P.E.Wilcox., Adv. Protein.chem., 11. 1956, 311.
- [8] : Florentin.E., Les composés de coordination : Les complexes. CG2- Préparation Paris aux OIC 2004.
- [9] : Sidney.F.A. KETTLE. Physico-chimie inorganique. Une approche basée sur la chimie de coordination. Traduction de la 1<sup>er</sup> édition anglaise par Cécile Michaut (Paris XI). University of east Anglia, The Royal Military college, Kingston, Ontario. De Boek University.s.a, 1999.
- [10] : Jim.D. Atwood. Inorganic and organométallique reaction mechanisms. 2<sup>nd</sup> Edition. Ed. Wiley-VCH. New.York.1997.
- [11] : Alexéev. V. Analyse qualitative. Deuxième édition. Edition Mir. P.592. Moscou. 1970.
- [12] : Franzpeter Emmenegger. Chimie des complexes, les réactions de transfert de ligands. Université de Fribourg. Département de Chimie.
- [13] : Names and symboles of transfermium elements, pure & appl.chem., Vol.69, N°12, 2471-2473. 1997.
- [14] : A.Taibi., K.Moussaoui, Chimie minérale, USTHB. Institut de chimie. OPU.1996.
- [15] : Jean-pierre Jolivet., De la solution à l'oxyde., Condensation des cations en solution aqueuse. Chimie de surface des oxydes. Inter Editions, 7, Rue de l'Estrapade,75005 Paris et CNRS Edition, 20/22, Rue Saint-Amand, 75015 Paris.1994.
- [16] : Robert.E. Physical chemistry of leather making (chap : collagen tanning). Krieger publishing company, Krieger Drive. Malabar, Florida 32950. Original English Edition 1983. Pages : 308-354.
- [17] : Alfa Aesar, Research chemicals, metals and material. A Johnson Matthey Company, 1999,2000.
- [18] : Gouvernement du Canada., Loi canadienne sur la protection de l'environnement. Listes des substances d'intérêt prioritaire. Rapport d'évaluation : Le chrome et ses composés. Imprimerie Beauégard. Canada.1994.
- [19] : [http:// www.lenntech.com/franA§ais/chrome-environnement.htm](http://www.lenntech.com/franA§ais/chrome-environnement.htm).
- [20] : F.Addoun. Constitution de l'atome, Liaisons chimiques. USTHB. Institut de chimie. OPU. Mai 2000.
- [21] : T.F.Parkerton., R.V.Lewis., J.H.Huang.,K.L.Dickson. Kinetics of chromium transformations in the environant. The sience of the total environment, 86(1989). 25-41. Elsevier science publishers B.V., Amsterdam-printed in the NetherLands.
- [22] : Thomas.C. Thorstensen. Practical leather technologie, chap : chrome tanning. Edition Krieger publishing company. Krieger Drive. Malabar, Florida 32950. Fourth édition 1993. Pages 118-133.

- [23] : Jullien.I., Le tannage au chrome. Centre technique du cuir, Lyon.1981. France.
- [24] : V. ALEXEEV. Analyse quantitative. 3<sup>e</sup> édition revue. Edition Mir. Moscou. 1980.
- [25] : Vincent Van der Bossche., Gérard Gavend., Marie-Joelle Brun.  
Chromium tanned leather and its environmental impact. CTC Lyon France. International chromium development association 1997.
- [26] : Karl Winnacker, Léopold Kuchler. Chimie organique. Quatrième partie, La tannerie. P. 205-298. Edition Eyrolles. 61, Boulevard Saint-Germain- Paris(Ve) ; 1969.
- [27] : Fred.O. Flaherty, Robert.M.Lollar. The chemistry and technology of leather. Vol.2. Types of tannages. P : 554, 281-231. Krieger publishing company, Malabar, Florida. 1978.
- [28] : Louis.MEUNIER, Clément. VANEY. La Tannerie : Etude, préparation et essai des matières premières. Théorie et pratique des méthodes actuelles de tannage. Examen des produits fabriqués. Tome 1. Gauthier Lollars. Paris.1936.
- [29] : Richard MARTINETTI. Théorie du tannage au chrome.  
IDC. Industrie du cuir. 05-95
- [30] : Marc Henry., Jacques Livage., Aqueous chemistry of metal cations : Hydrolysis, condensation and complexation. Structure and banding 77, 153-206. Springer-Verlag Berlin. Heidelberg 1992.
- [31] : J.P.Van Buren., W.B.Robinson., Formation of complexes between protein and tannic acid. J.Agric.Food chem. 1969, 17 : 772-777.
- [32] : S.Y.Alami, J.Bennazha, J. Mabrou., Removal of Dyes from aqueous solutions by adsorption on chrome-tanned solid wastes generated in the leather industry. Water quality research journal of Canada. Vol.38, N°2, 2003.
- [33] : Jullien.I., Le travail de rivière. Lyon CTC, 1983.
- [34] : S.Tahiri., M.Bouhria., A.Albizane., Extraction of proteins from chrome shavings with sodium hydroxide and reuse of chromium in the tanning process. Journal of the american leather association (JALCA°). Vol.99.2004.
- [35] : K.H.Munz., H.Ernekl., B.Naviglio., G.Moog. Fibre stabilisation with Wasserglass : The effects on leathermaking and its potential for better utilisation of shavings. World leather. The professional magazine for the leather industry. Published August 31<sup>st</sup>, 2000. Volume 13, Number 5.
- [36] : Friberg.L.,Coll. Chromium. Dans : Handbook on the toxicology of métaux. Elsevier/North-Holland biomedical press, Amsterdam 1979. Cité au renvoi 40.
- [37] : Di Benedetto., Dossier SAM1997 : Les métaux lourds. Axe : Génie des procédés. Centre SPIN, Ecole Nationale Supérieure des mines de Saint-Etienne.
- [38] : Institut de médecine de travail de Bochum. Absence de chrome hexavalent dans le cuir? ADIT, BE Allemagne (196, 23.06.2004), Service pour la science et la technologie de Berlin.
- [39] : <http://www.ktf-split.hr/periodni/fr/cr.html>.
- [40] : Vulliermet.A., Carre.M.C., Tannerie et Environnement. Centre technique du cuir. 181, avenue Jean-Jaurès- 69007 Lyon- France. Septembre 1983.
- [41] : James.M.Gentile, Hyde.K, Schubert.J., Chromium genotoxicity as influenced by complexation and rate effects. Toxicology. Letters, 7(1981) 439-448. Cité au renvoi 39.
- [42] : Christiane Hauber, Helnzpeter Germann., Le chromate dans le cuir. Enquête sur la possible formation et le soin à éviter. Revue industrie de cuir. IDC. Mai 2000.
- [43] : Zahid.Z.R, Z.S.El-hakkak, A.H.H Kadhimm, E.A.Elias et I.S.Al-Jumaily, Comparative effects of trivalent and hexavalent chromium on spermatogenesis of the mouse. Toxicol-Environ. Chem, 25 : 131-136(1990).

- [44] : Robert.D.MacKENZIE, Chronic Toxicity Studies,.II. Hexavalent and trivalent chromium administered in drinking water to rats. Arch. Ind. Health. 18 :232(1958), Cité au renvoi 40.
- [45] : Frank.B.Stern, James.J.Beaumont, William.E.Halperin, Leela.I.Murthy, Bruce.W.Hills, John.M.Fajen. Mortality of chrome leather tannery workers and cheuical exposures in tannerie. Scand.J.Work Environ. Health, 13 : 108-117 (1987). (cited in Bibra Toxicology international. 1992).
- [46] : Les Transformeurs, Agence Nationale pour la récupération et l'élimination des déchets et CTC., La filière cuir. Valorisation des déchets. Janvier 1988.
- [47] : Therry Poncet. Evolution du marché de la peau brute : Contraintes environnementales et sanitaires. CTC Lyon France. Mai 2000.
- [48] : M. Aloy. Incinération des déchets de la fabrication du cuir. Technicuir n°4. 18<sup>e</sup> année. CTC. Lyon. Avril 1984.
- [49] : Michelle Allsopp., Pat Costner., Paul Johnston., Santé et Incinération. Chapitre I : Introduction aux études sanitaires. Greenpeace, 2001.
- [50] : ORDIF. Observatoire régional des déchets d'Ile de France.  
Législation : La réglementation par mode de traitement. L'incinération et les émissions. 2005.
- [51] : Activités de l'union européenne. Synthèse de la législation : Gestion et incinération de déchets. 07/2005.
- [52] : François veillerette. L'incinération, un mode de gestion des déchets écologiques ?. Association Greenpeace. France. Mars 2005.
- [53] : Howard.C.V., Particulate Matter : Properties and effects upon health. Bios scientific publishers ltd, Oxford, UK. Pp 63-84, ISBN. 1-85996-172X.
- [54] : Oppelt.E.T., Air emission from the incineration of hazardous waste. Toxicology and Industrial health. 6(5) : 23-31. 1990.
- [55] : Chambre de commerce et d'industrie de Paris. Entreprises : Comment réduire vos émissions atmosphériques ? Les métaux : Quelle est la réglementation applicable ?. 2005.
- [56] : Alba.N., Gasso. S., Lacorte.T., Baldasanon.J.M. Characterization of municapal solid waste incinération residues from facilities with different air pollution control systems. Journal of the air and waste manegmente association 47 : 1170-1179. 1997.
- [57] : Buchholz.B.A., and Landsbergers. Leaching dynamics studies of municipal solid waste incinérateur ash. Journal of air and waste managment association 45 : 579-590. 1995.
- [58] : Oppelt.E.T., Dempsey.C.R., Incineration of hazardous waste : a critical revieu update. Air and Waste. 43 : 25-73.1993.
- [59] : Williams.P.I., A review of pollution from waste incineration. Journal of the institute of water and environmental managment. 4(1) : 2634. 1990.
- [60] : Marty.M.A. Hazardous combustion products from municipal waste incinération. Occupational Medicine. 8(3) : 603-619. 1993.
- [61] : R.Net. Plan d'action 2000 sur le changement climatique : Les minéraux et les métaux. Ressources Naturelles Canada, 555,Rue Booth, pièce 338B Ottawa (Ontano) Canada. K1AOG1. Juillet 2003. <http://RNET.NRCan.ge.ca>
- [62] : Enviro.net.Fr. Classification des déchets selon le décret n° 2002-540 du 18 Avril 2002. (J.O du 20 avril 2002.) .2005.
- [63] : Laurence. Prat, Valérie Boiron. Actualité juridique environnementale. Management environnemental et la réglementation des déchets. APESA. Centre technologique en environnement et maîtrise des risques.2005.
- [64] : Commission des communautés européennes. Document de travail des services de la commission. Rapport sur la promotion de la compétitivité et de l'emploi dans l'industrie européenne du cuir et de la tannerie. Bruxelles, 16.10.2001. SEC (2001) 1644.

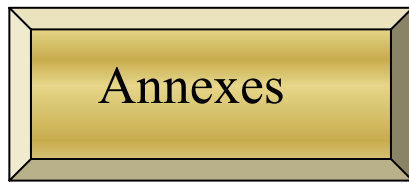
**[65]** : Secrétariat Général de L'union du Maghreb arabe. Programme des Nations Unies pour l'environnement. Conférence internationale sur le développement durable. Rapport Maghrébin sur l'évaluation des efforts de l'UMA dans les domaines du développement durable depuis le 1<sup>er</sup> sommet de la terre (Rio 1992). Septembre 2001.

**[66]** : S.Tahiri., M.Azzi. Study of quality of a pigment prepared by complexation of chromates recovered from treated chrome shaving and tanned splits. Journal of the american leathet chemists association (JALCA). Vol.96, N°11, 426-436, 2001.

**[67]** : Staffel.T., G.Moog., Phosphates and their use in leather manufacture. Revue world leather. April 1998.

**[68]** : Robert.M.Lollar. The chemistry and technology of leather. Vol. IV. Evaluation of leather. Henry.B.Merril. Determination of mineral tanning agents. P.246-251. Tanner's concil laboratory university of cincinnati. Ohio. Krieger publishing company Oualaban. Florida.1978.

**[69]** : CNTC. Etude d'évaluation des disponibilités de la peau brute sur le marché national. Recensement des entreprises de production public et privé et capacités de traitement installées. Ministère de l'Agriculture .2001-2002.



Annexe N°(1) :

**Dosage du Chrome résiduel après traitement des déchets.**  
**Norme officielle ALKA D10**  
**à l'acide perchlorique (HClO<sub>4</sub>).**

Cette méthode est utilisée dans la détermination de l'oxyde de chrome (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) contenu dans le cuir. Elle s'applique à tous les cuirs tannés au chrome, à tous les stades de la transformation.

**Principe de la méthode :**

- Incinération d'une prise d'essai.
- Oxydation du chrome trivalent par chauffage des cendres en présence d'acide sulfurique et perchlorique.
- Dosage iodométrique du chrome hexavalent obtenu.

**Réactifs :**

- Acide perchlorique . HClO<sub>4</sub>, d = 1,67. à 70%.
- Acide sulfurique . H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, d = 1,84. à 96%.
- Solution d'iodure de potassium à 50 g/l.
- Solution titrée à 0,1 N de thiosulfate de sodium.
- Solution d'empois d'amidon à 10 g/l.
- Papier iodoamidonné.
- Eau distillée.

**Appareillage :**

- Balance précise à 0,001 g.
- Fioles coniques à 500 ml.
- Bêcher de 500 ml.
- Pipettes de 50 ml.
- Four à incinération réglable à 775 °C +/- 25°C.
- Capsules en platine ou creusets en porcelaine.
- Billes de verre.
- Plaque chauffante .
- Burette graduée de 50 ml.
- Verres de montre.



### Mode opératoire :

- 1) Peser, à 0,001g près, 5 grammes de cuir environ, soit (W) la quantité trouvée. Puis, incinérer à 775 °C +/- 25°C la prise d'essai, jusqu'à minéralisation complète, dans un creuset en porcelaine.
- 2) Transvaser quantitativement la cendre de la prise d'essai dans une fiole conique de 500ml.
- 3) Ajouter 15ml d'acide sulfurique concentré, 10 ml d'acide perchlorique concentré, puis placer les billes de verre dans le liquide et couvrir avec un verre de montre et porter progressivement à ébullition sur plaque chauffante et sous haute.
- 4) Dès que la solution commence à virer à l'orange, maintenir une douce ébullition pendant 2 minutes et refroidir à l'air d'abord à l'air puis sous un courant d'eau.
- 5) Compléter la solution à 200 ml avec de l'eau distillée et faire bouillir pendant 10 min pour éliminer le chlore. (vérifier l'absence du chlore à l'aide d'un papier iodoamidonné que l'on expose aux vapeurs, aucun virage ne doit se produire).
- 6) Refroidir de nouveau la solution, puis prélever à la pipette un volume (V) de la solution et le placer dans un bêcher de 500ml.
- 7) Compléter le volume à environs 200ml avec de l'eau distillée et ajouter 10 ml de solution d'iodure de potassium à 50g/l et laisser au repos pendant 5 minutes.
- 8) Titrer l'iode libre avec la solution à 0,1 N de thiosulfate de sodium, en utilisant l'empois d'amidon en fin du dosage comme indicateur de fin de réaction. Soit (V1) le volume de thiosulfate de sodium utilisé.

### Expression des résultats :

La teneur en oxyde de chrome  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  est exprimée sous forme de pourcentage. Compte tenu de ce que 01 ml de thiosulfate de sodium à 0,1N correspond à (0,02533.N) gramme d'oxyde de chrome  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , le pourcentage d'oxyde de chrome contenu dans l'échantillon de cuir est :

$$P_{\text{Cr}_2\text{O}_3} (\%) = (V1 * N * 0,02533 / W) * 100.$$

Avec :

V1 : Volume (ml) de thiosulfate utilisé.

N : Normalité de la solution de thiosulfate de sodium.

W : Le poids en gramme de la prise d'essai.