



UNIVERSITE SIDI MOHAMMED BEN ABDELLAH

FACULTE DES SCIENCES ET TECHNIQUES



Département de chimie

Licence Sciences et Techniques (LST)

GENIE CHIMIQUE

PROJET DE FIN D'ETUDES

Etude de la Chaine de Valeur de la Filière de
Tannage

**** Tannerie Sidi Harazem ****

Présenté par :

JAMAL KHAOUA

Encadré par :

Mr AZDIN BOUABID (Tannerie SIDI HARAZEM)

Pr ZAITAN HICHAM (FST, Fès)

Soutenu Le 16 Juin 2011 devant le jury composé de:

- Pr. A. BOUKIR (Examineur, FST, Fès)
- Pr. A. OULMEKI (Examineur, FST, Fès)
- Pr. H. ZAITAN (Directeur de stage, FST, Fès)

Stage effectué à: La Tannerie Sidi Harazem

Année Universitaire 2010/2011

FACULTE DES SCIENCES ET TECHNIQUES FES - SAISS

☒ B.P. 2202 - Route d'Imouzzer - FES

☎ Ligne Directe : 212 (0)5 35 61 16 86 - Standard: 212 (0)5 35 60 82 14

DEDICACES

A tous ceux qui nous ont aidés de près ou de loin pour rédiger ce rapport

A tous les professeurs qui ont fait de leur mieux afin de nous offrir des études à la hauteur et qui se sont Montrés très compréhensifs à notre égard

A tous ceux qui nous sont chers

A nos parents et notre famille

A tous mes amis (es)

REMERCIEMENTS

Je tiens d'abord à remercier Mr Hassan TAZI, de m'avoir accueilli au sein de son entreprise

Je remercie également Mr le professeur ZAITAN Hicham, professeur à la Faculté des Sciences et Techniques de Fès (Département de Chimie), pour avoir accepté de diriger mon travail et pour son orientation pendant la rédaction de ce rapport.

Je remercie Mr BOUABIDE AZDIN, technicien en Tannage, pour son aide et sa disponibilité durant au long de mon stage au sein de l'entreprise.

Je remercie très chaleureusement Mr les professeurs, A. BOUKIR et Mr. A. OULMEKI, professeurs à la FST de Fès qui m'ont honoré en acceptant d'être examinateurs dans ce jury

Mes remerciements vont également à Monsieur le directeur général de la tannerie Sidi Harazem, pour son aide et sa gentillesse durant ce stage et à l'ensemble du personnel de la société.

SOMMAIRE

CHAPITRE I:TANNERIE SIDI HARRAZEM.....	5
I. Introduction	6
II. Historique.....	7
III. Présentation de la société tannerie	8
CHAPITRE II: PROCEDE DE FABRICATION DECUIR.....	9
II.1Préambule.....	10
II.2Composante de production de cuir.....	10
II-2.1 Stockage des peaux brutes.....	11
II.2 Travail de rivière	11
II.2.1 Trempe	11
II.2.2 Enchaucenage	12
II.2.3 Epilage-pelanage	12
II.2.4 Echarnage.....	13
II.3 Opération de tannage	13
II.3.1 Déchaulage.....	14
II.3.1.1 Théorie de déchaulage.....	14
II.3.1.2 Protocole opératoire.....	14
II.3.1.3 Facteurs influençant le déchaulage	15
II.3.1.4 Contrôle du déchaulage	15
II.3.2-Confitage	15
II.3.2.1 Produit de confitage	15
II.3.2.2 Action de confit sur la protéine de la peau.....	16
II.3.2.3 Mode opératoire.....	16
II.3.3 Dégraissage	17
II.3.3.1 Méthode de dégraissage.....	17
II.3.3.2 Dégraissage dans le confitage	17
II.3.3.3 Contrôle	18
II.3.4-Picklage.....	18
II.3.4.1 Produits utilisés	18
II.3.4.2 Mode opératoire	18

II.3.4.3 Contrôle	19
II.3.5 Tannage au chrome	19
II.3.5.1 Produits utilisés	20
II.3.5.2 Principe de tannage	20
II.3.5.3 Protocole opératoire.....	20
II.3.5.4 Mécanisme de tannage au chrome	20
II.3.5.5 Méthode d'ajoute des produits.....	23
II.3.5.6 Contrôle	24
II.3.5.Egouttage	24
II.4 Opération de corroyage	24
II.4.1 Essorage	24
II.4.2 Refendage.....	24
II.4.3 Dérayage.....	25
II.4.4 Retannage	25
II.4.4.1 Mode opératoire.....	26
II.4.4.2 Teinture en surface et la nourriture.....	26
II.4.5 Séchage.....	26
II.5 Finissage	26
II.5.1 Application d'une couche de pré-fond.....	27
II.5.2 Application des couches de teinture	27
II.5.3 Foulonnage	27
 Chapitre III: IMPACT ENVIRONNEMENTALE DE LA TANNERIE.....	28
III.1 Introduction.....	29
III.2 Situation des tanneurs dans leur milieux de travail	29
III.2.1 Equipement de protection individuelle appropriés pour les tanneurs..	30
III.3 Principaux déchets génèrent par tannage.....	30
III.3.1Dechets liquides.....	30
III.3.2 Déchets solides.....	30
III.3.3 Emissions gazeuses.....	30
III.4 Mesures d'atténuation recommandée.....	30
III.4.1 Traitement des rejets chromés.....	31
III.4.2 Station de recyclage	31
Conclusion.....	32
. Références bibliographiques	33

CHAPITRE I:

TANNERIE SIDI HARAZEM

I. INTRODUCTION

Le travail artisanal est une branche de l'activité humaine basée sur l'outil comme instrument principal utilisant l'énergie humaine. La tannerie en particulier est l'une des activités les plus importantes dans l'artisanat marocain traditionnel. Cette importance vient de ce que le Maroc a toujours été un grand pays d'élevage et que ses forêts fournissaient aux artisans les produits tannants.

Le tannage de la peau est une activité ancienne au Maroc, au cours des siècles, les produits en cuir sont placés parmi les articles principaux d'échange commercial entre le Maroc et les autres pays. Depuis les années 70, et grâce aux investissements industriels; l'industrie du cuir a pu bénéficier d'une forte croissance tant au niveau productif qu'en termes d'exploitation. Le Maroc est un des pays qui a parcouru une longue trajectoire dans le domaine du cuir, le mot même «Maroquinerie» en est la preuve.

La médina de Fès occupe la première place dans l'activité artisanale de la région centre nord du royaume avec une position dominante au niveau national, la moitié de la production des peaux se fait à Fès.

Ce stage de fin d'études a été effectué dans les lieux de la tannerie Sidi Harazem. Il a pour objectif de se familiariser avec un nouvel environnement socioéconomique de la région Fès Boulemane tel que la production du cuir.

Ce mémoire se propose de présenter le cadre dans lequel s'est réalisé mon stage en introduisant tout d'abord la filière de Tannerie, l'entreprise, le procédé de fabrication du cuir et la situation actuelle en matière de l'aspect environnement.

Ainsi, nous décrivons le procédé de tannage au travers de leurs ouvrages et de leur fonctionnement, en insistant plus particulièrement sur les quatre grandes catégories de procédé de Tannage tels que le travail de rivière dans lequel, la souillure, la graisse, les poils, de la peau sont éliminés, les opérations de tannage qui consistent à transformer la peau en cuir par l'ajout des agents tannants, les opérations de corroyage et, les opérations de finissage sont utilisées afin de donner à la peau sa qualité marchande.

Enfin, nous présenterons l'impact environnemental de la tannerie de la région de Fès et les recommandations appropriées.

II. HISTORIQUE

La tannerie constitue la première opération dans le traitement du cuir avant de le façonner pour produire les différents articles. C'est une activité connue depuis des siècles et elle s'est développée avec le temps grâce aux recherches scientifiques dans ce domaine.

La fabrication du cuir remonte à l'origine de l'humanité où l'on utilisait les peaux de bêtes comme vêtement pour se protéger du froid, alors pour améliorer la qualité des peaux et les rendre imputrescibles, on les soumettait à l'action de la fumée.

Bien que des techniques plus récentes aient fait leur apparition, la tannerie traditionnelle existe encore dans la majorité des petites et moyennes entreprises (PME) de tannage, le procédé le plus ancien est le tannage végétal des peaux.

Il est effectué principalement à l'aide de produits végétaux naturels: takaout, son, farine, fiente de pigeon, huile vierge, ... ayant des propriétés particulières pour transformer une peau brute en cuir fini.

Actuellement, les peaux sont principalement traitées au chrome. Ce procédé utilisé avec succès depuis le début du siècle dernier confère au cuir des propriétés très intéressantes et qui fut réduit la durée de tannage en provoquant ainsi un bouleversement remarquable chez les tanneurs. Le cuir tanné au chrome a rapidement pris une place importante dans la production des cuirs. Finalement, l'apparition des tanins synthétiques qui substituent les matières tannantes naturelles, ouvrit un nouvel usage pour la chimie du cuir.

III.PRESENTATION DE LA TANNERIE SIDI HARAZEM

La tannerie de Sidi Harazem est une société PME. Elle a été créée en 1984, par son fondateur Tazi Hassan. L'usine est implantée à 10 km de Fès sur un terrain de 7500 m². Elle emploie plus de 90 personnes. Elle est spécialisée en production des divers types du cuir (Image ci-dessous)



La capacité installée de traitement de cette tannerie est de 60 000 peaux par mois. Les peaux traitées proviennent en général d'ateliers d'abattage domestiques. La quasi-totalité de sa production est destinée à l'exportation vers l'Europe, notamment vers l'Italie. Cette tannerie est donc occupée une place de plus en plus importante dans l'économie régionale que nationale.

Le besoin de l'entreprise en eau est assuré par la rivière de Sidi Harazem.

CHAPITRE II
Procédé de fabrication du cuir

II.1 Préambule

Dans cette partie, nous développerons les différentes composantes de traitement de la peau brute dans la tannerie Sidi Harazem, en insistant plus particulièrement sur les procédés mis en place sur le tannage au chrome. Dans la deuxième partie, nous présenterons les différents impacts environnementaux de la filière tannerie, ainsi que, les recommandations appropriées pour palier à ces risques.

II.2 Composantes de traitement de la peau (Fabrication du cuir)

Le schéma ci-dessous donne un aperçu global sur le processus de fabrication de cuir dans la tannerie Sidi Harazem.

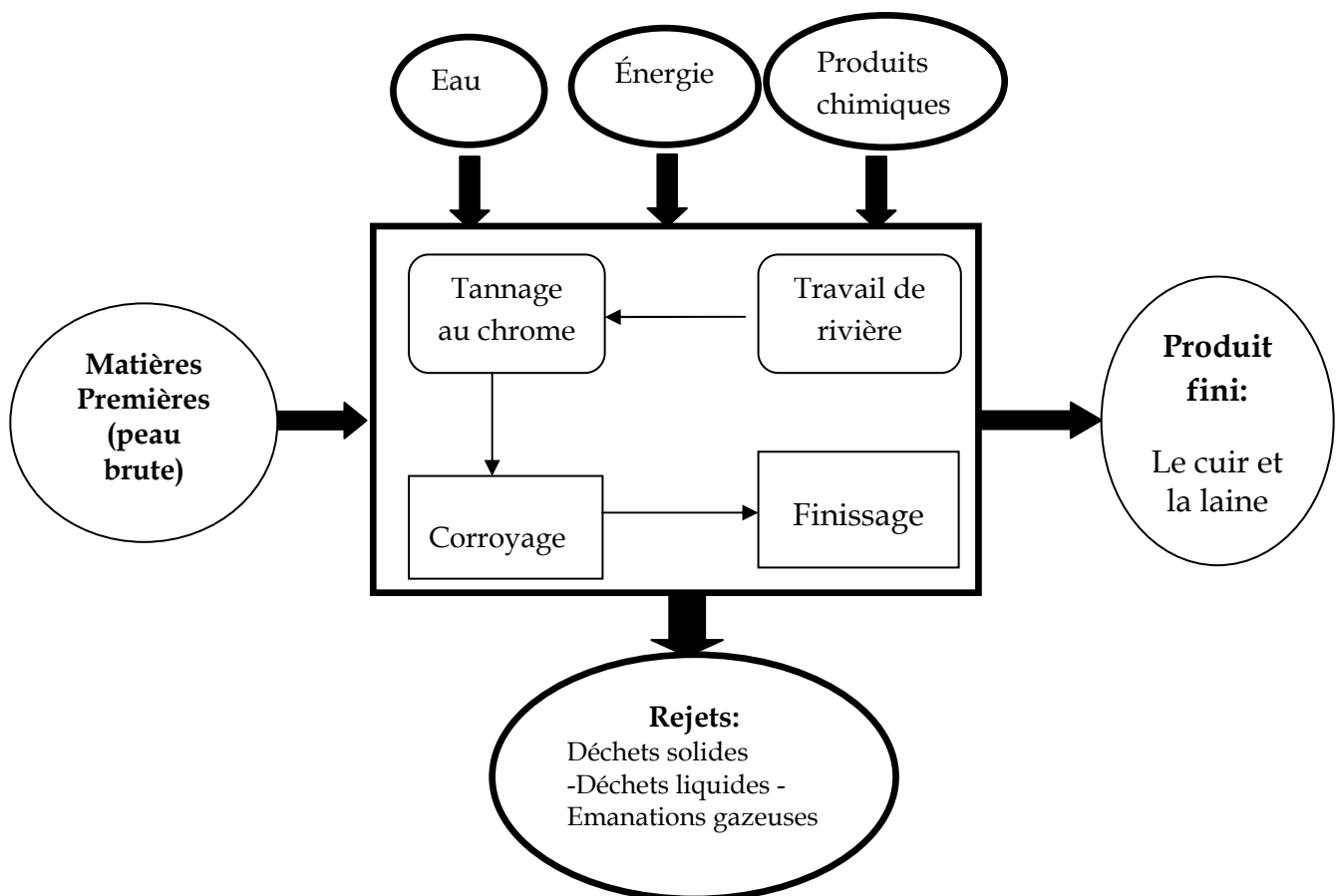


Figure I: schéma globale de procédé de fabrication du cuir

II.2.1 STOCKAGE DES PEAUX BRUTES

C'est une opération indispensable dans la préparation de cuir. Elle comprend deux principales étapes la première est consacrée au tri des peaux brutes en plusieurs types de peau telles que: les ovins, les bovins et les caprins, alors que la deuxième a pour objectif de conserver la peau en éliminant l'eau des tissus et en ralentissant le développement des micro-organismes. Cette opération s'effectue dans un milieu salé. (voir schéma ci-dessous).

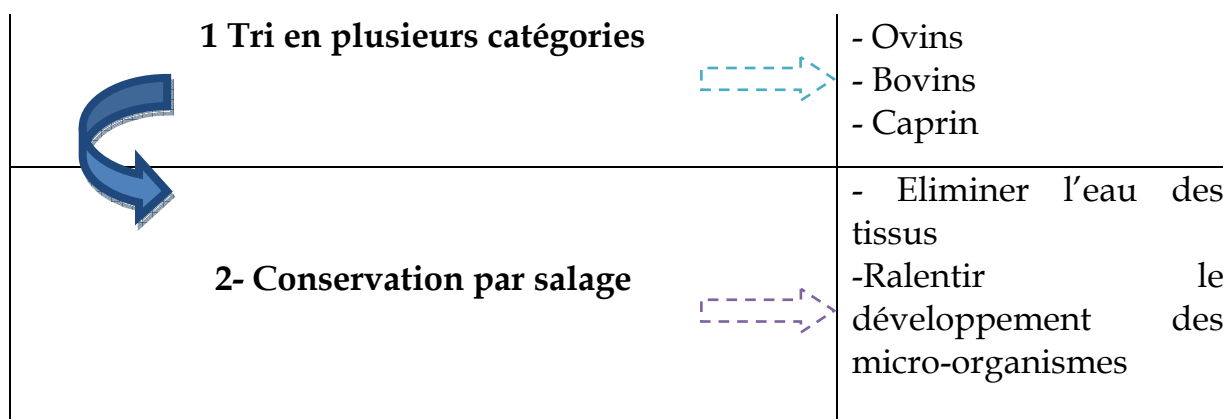


Figure II: stockage et conservation des peaux brutes

II. 2 TRAVAIL DE RIVIERE

Le travail de rivière consiste à:

- Préparer la peau au tannage,
- Eliminer les parties qui ne seront pas transformées en cuir.

Au cours du travail de rivière, la peau brute subit une succession d'opérations:

- **Le trempage** (ou reverdissage) au cours du quel la peau est ré-humidifiée pour retirer les impuretés et les souillures souvent avec de l'Abdenour.
- **Le pelanage** consiste au retrait chimique des poils grâce au pelains.
- **L'écharnage:** durant cette étape, le tissu sous cutané est retiré mécaniquement.

II.2.1 Trempe ou (reverdissage)

Le reverdissage a pour objectif de permettre aux peaux de réabsorber l'eau qu'elles ont perdue après leur dépouillement, de nettoyer les peaux (élimination des excréments, du

Sang, des salissures etc.) et d'éliminer les substances interfibrillaires.

Les méthodes de reverdissage dépendent de l'état des peaux. Le procédé est principalement réalisé dans une coudreuse nettoyante pour éliminer le sel et les salissures à l'aide des additions telles que le savon, antiseptique, bicarbonate de sodium. La coudreuse est mise en rotation jusqu'à ce que la peau devient propre (voir photo 1)



Photo 1: Coudreuse

II.2.2 Enchaucenage des peaux

L'Enchaucenage a pour effet l'ouverture de la structure des fibres et la séparation de la peau de la racine du poil facilitant ainsi le délainage en récupérant le maximum possible de fibres laineuses intactes.

L'enchaux, est constitué habituellement d'un mélange de sulfure de sodium Na_2S et de chaux $\text{Ca}(\text{OH})_2$, est passé sur le côté chair de la peau. Cette opération dure quatre à cinq heures. L'application de l'enchaux est opérée à la main. Et l'extraction de la laine se fait manuellement.

II.2.3 Epilage-pelanage

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

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

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

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



Photo 2: Coudreuse dans la quelle on prépare les peaux tripe

II.2.4 Echarnage

C'est une opération mécanique qui se fait sur des machines écharneuses, elle consiste à racler les peaux côté chair en leur retirant les tissus conjonctifs, amas de graisse... etc. qui leur restent collés, (Voir Photo 3).

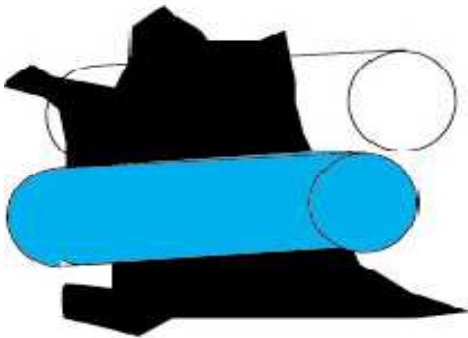


Photo 3: Écharneuse

II.3 OPERATION DE TANNAGE

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

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

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

II.3.1 Déchaulage

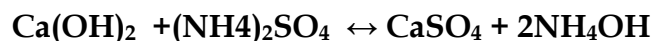
Le déchaulage est la première étape de préparation au tannage. Elle a pour objectif d'éliminer la chaux résiduelle des peaux et d'amener les peaux dans un état optimal pour le confitage. Ceci implique une réduction graduelle du PH (par lavage et addition de produits chimiques de déchaulage). Le déchaulage est réalisé dans un foulon (Voir Photo 4).



Photo 4: Foulon

II.3.1.1 Théorie du déchaulage:

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



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

II.3.1.2 Protocole opératoire

Dans le foulon, on introduit une quantité des peaux en tripe qu'on veut tanner ; on ajoute 80% de l'eau par apport aux peaux en tripe à 35 °C, 0,7% de decaliciant GS puis on démarre le foulant pour tourner 30 minutes au cours de cette durée la réaction précédente se déclenche.

II.3.1.3 Facteurs influençant le déchaulage

L'augmentation de la température accélère le déchaulage mais il ne faut pas dépasser 35 à 38°C car la peau en tripe est très sensible à la chaleur.

II.3.1.4 Contrôles du déchaulage

On prélève une coupe de la peau sur laquelle on applique une goutte d'indicateur coloré indiquant les valeurs de pH dans l'épaisseur de la peau. Le prélèvement doit être fait sur la partie la plus difficile à déchauler. Pour le déchaulage aux sels ammoniacaux la coupe doit être incolore à la Phénolphthaléine, ceci indique que la peau est à pH = 8.

Zone de virage:

pH	8	8 < pH < 9,8	9,8 < pH
Nature de la Coloration	Incolore	Rose	Rouge

Remarque

Un autre indicateur coloré peut être utilisé tel que le bleu de bromothymol :

pH	7,6 < pH	7 < pH < 7,6	6,5	6 < pH < 6,5	pH < 6
Nature de la Coloration	Bleu	Vert bleuâtre	Vert	Jaune Vert	jaune

II.3.2 CONFITAGE:

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

- Dégrader partiellement et totalement les fibres élastiques qui donnent la nervosité à la peau, contribuant ainsi à augmenter la souplesse du cuir,
- Décrasser la fleur en dégradant les résidus épidermiques pour les éliminer et rendre la fleur plus propre et plus lisse.

I.3.2.1 Produits de confitage :

Les produits de confitage sont classés en deux types:

- Confits naturels: ce sont des résidus enzymatiques de la digestion à base de Son ou de crotte.

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

II.3.2.2 Action du confit sur les protéines de la peau:

➤ Action sur la crasse

La crasse appelée aussi « kératose » ce sont les résidus du poil contenus dans le follicule pileux après le pelain. Ce produit précipite en milieu acide, il faut donc l'éliminer avant le picklage. Si on traite la Kératose par un confit, elle ne précipitera plus en milieu acide, il s'éliminera facilement par rinçage : c'est le pouvoir dégrasant du Confit.

➤ Action sur le collagène :

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

➤ Action sur les fibres élastiques :

Les fibres élastiques forment au sein du tissu dermique un réseau fin, elles sont particulièrement abondantes au voisinage des surfaces côté fleur et côté chair. On désigne sous le nom d'élastine la substance constitutive de ces fibres. Entre le pH de 7.5 et 8.5, ces fibres sont entièrement dissoutes en quelques heures, ceci est fonction de la concentration et du temps. On sait que le H de déchaulage est compris entre 7,5 et 8,5 donc on pourra éliminer partiellement ou totalement ces fibres du derme au cours du déchaulage en fonction du temps du confitage.

II.3.2.3 Mode opératoire:

➤ Effet de la température :

Elle a une grande influence sur la vitesse de dégradation des fibres collagéniques. A 35°C la vitesse de digestion est 19 fois plus élevée qu'à 25°C et 6 fois plus grande qu'à 45°C qu'à 35°C. Le confitage sera effectué à 35 ou 38°C pour éviter toute dégradation collagénique.

➤ **Effet de pH :**

L'activité des enzymes est maximale lorsque l'opération est effectuée entre pH 7.5 et 8.5 (pH de fin de déchaulage)

➤ **La quantité de produit mis en œuvre :**

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

➤ **La souplesse recherchée :**

L'intensité du confitage sera d'autant plus importante que le cuir à fabriqué doit être souple.

II.3.3 DEGRAISSAGE :

C'est une opération spécifique pour les peaux de moutons qui consiste à éliminer la matière grasse naturelle qui gêne la pénétration des produits de tannage et crée des difficultés au moment de la teinture et nourriture.

La peau contient des matières grasses naturelles qui sont hydrophobes et différentes en quantité et en qualité en fonction de la race, de l'âge, de la provenance, et du mode d'élevage. En fin de fabrication, on procède à la nourriture du cuir pour améliorer sa souplesse, cette nourriture s'ajoutant à la matière grasse naturelle de la peau et peut provoquer, des taches qui pourront dévaloriser le cuir. Il est donc indispensable de dégraisser le cuir puis le nourrir de façon homogène.

II.3.3.1 Méthodes de dégraissage :

Le dégraissage est réalisé tout au long du processus de fabrication, il peut être soit associé à différentes opérations (trempe, pelain, confitage, picklage).

II.3.3.2 Dégraissage dans le confit :

On peut dégraisser dans le bain de confit en utilisant un détergent ou un tensioactif capable d'émulsionner les matières grasses libérées par action enzymatique.

A la fin de confitage, on rince à l'eau froide pour arrêter l'action des confit, on vide le foulant de l'eau puis on le remplit par 200% d'eau et on ajoute 2% de savon actol BD sa formule chimique

est $C_8H_9NO_2$ N-Acétyle -p - aminophenol (détergent) et on foule 45 minute pour éliminer la graisse après on rince pendant 3 ou 4h jusqu'à ce que les peaux deviennent propres .

II.3.3.3 Contrôle :

Pour les petites peaux : ovins et caprins, on contrôle la fin du confitage par la poche d'air. Si la poche est perdue sous pression, ce qui mon montre que la peau est dégraissée et les pores débouchés donc l'étape de dégraissage est bien terminée. Pour les grandes peaux, on contrôle par l'empreinte du doigt.

II.3.4 PICKLAGE:

Le picklage est la dernière opération de préparation au tannage. Il consiste à traiter la peau dans un milieu fortement acide en présence de sel pour éviter le gonflement acide qui est irréversible. Cette acidification est indispensable pour la pénétration des sels de chrome lors du tannage.

Le picklage peut être pratiqué :

- Soit pour préparer la peau au tannage par le chrome
- Soit comme méthode de conservation des peaux en tripe.

II.3.4.1 Produits utilisés :

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

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

II.3.4.2 Mode opératoire :

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

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

On foule pendant environ 20 min, On prépare 0.7% d'acide formique dilué dans un baril de 120 L pour éviter la destruction de la peau puis on l'ajoute de l'entonnoir du foulon Après 30 minutes

on ajoute ainsi 0.5% d'acide sulfurique de la même façon pour déboucher les pores de la peau, on laisse le foulon tourner pendant 3 heures et on fait le contrôle de fin de picklage.

II.3.4.3 Contrôle :

Le contrôle du pH du bain s'effectue à l'aide du papier pH : $pH = 2.5 - 3$. Le contrôle du pH de la peau s'effectue à l'aide d'indicateur coloré (vert de bromocrésol) :

La coupe doit être jaune.

Ph	3,8	$3,8 < pH < 5,4$	$5,4 < pH$
Nature de la Coloration	Jaune	Vert	Bleu

II.3.5 TANNAGE AU CHROME:

Le tannage est une opération qui a pour but de transformer la peau en cuir, c'est-à-dire transformer une matière putrescible en une matière non putrescible, ceci en ôtant aux microorganismes la possibilité de s'attaquer aux fibres du collagène. Il existe un certain nombre de matière tannantes qui réagissent avec la peau, pour la transformer en cuir: les tanins végétaux, les tanins synthétiques, les tanins minéraux,

Le tannage au chrome fait partie des tannages minéraux. Il est très utilisé de nos jours car il a d'énormes avantages : facilité d'emploi tout en donnant au cuir des particularités intéressantes notamment souplesse et la résistante. Le tannage au chrome peut s'effectuer à l'aide de divers composés de chrome et selon des méthodes multiples qui donnent au cuir l'aspect et les qualités recherchées, citons par exemple :

- Sulfate de chrome : tannage à un bain,
- Bichromate de sodium : tannage à deux bains,
- Alun de chrome.

La méthode la plus utilisée est celle du tannage à un bain, qui peut s'effectuer avec des sels de chrome commerciaux en poudre, ou avec une liqueur réduite fabriquée à l'aide de bichromate de sodium, d'un réducteur et de l'acide sulfurique. La solution obtenue est similaire à celle obtenue par dissolution du sulfate de chrome en poudre.

II.3.5.1 Produits utilisés :

En pratique, on utilise soit des sulfates de chrome basiques en poudre $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, soit des sels autobasifiants qui ont l'avantage d'éviter la basification.

II.3.5.2 Principe du tannage:

Pour réaliser un tannage complet, il faut que le sel pénètre le plus profondément possible avant de se fixer. Pour cela, il faut agir sur tous les facteurs qui interviennent lors du tannage pour avoir la pénétration puis la fixation.

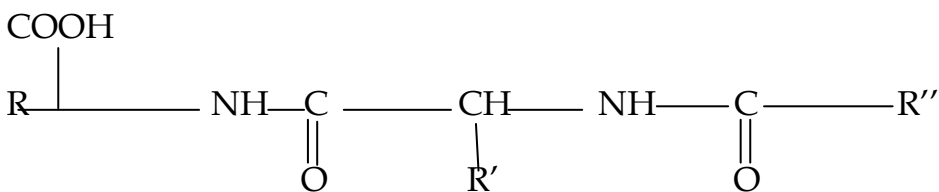
Ces facteurs sont : **la concentration, le pH et la température.**

II.3.5.3 Protocole opératoire :

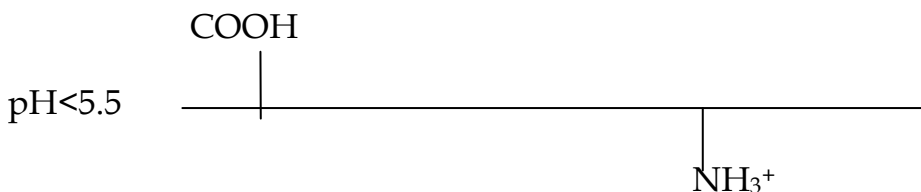
Dans le bain de picklage, on ajoute le sel de chrome en poudre, on laisse tourner le foulon jusqu'à pénétration complète, puis on basifie le bain par le bicarbonate de sodium (Na_2CO_3) pour favoriser la fixation.

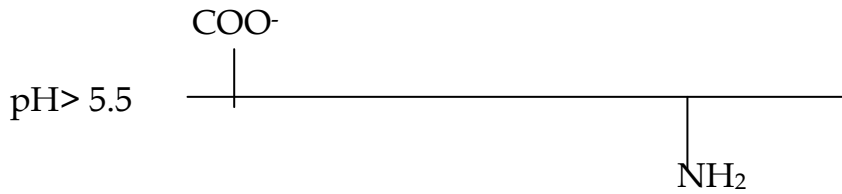
I.3.5.4 Mécanisme de tannage au chrome

Le collagène est formé de fibre qui sont groupés en faisceau, et que l'on aperçoit dans le cuir à l'œil nu. Ces fibres sont elles même formées de fibrilles qui sont aussi formées de protofibrilles qui sont composées d'enchaînements d'acides aminés. Les chaînes d'acides aminés peuvent être représentées sous forme de protéines, selon le schéma suivant :



Ou sont représentés les fonctions carboxyliques COOH , et les fonctions aminés NH_2 qui peuvent s'ioniser selon le PH auquel se trouve la peau, en donnant:





Toutefois, ceci n'est pas très exact, car dans la réalité, le collagène étant composé de divers acides aminés qui possèdent chacun des propriétés particulières, la formation des ions en fonction du pH sera très variable. En résumé, nous pouvons dire que l'ionisation des groupements COOH et NH₂ ait lieu selon le schéma suivant :



➤ **Action des complexes de chrome sur la peau :**

Les complexes de chrome pénètrent dans la peau, il est nécessaire de savoir comment ils se fixent sur celle-ci. L'expérience a prouvé que ce sont les complexes chargés positivement qui exercent l'action de tannage sur la peau. On a pensé que les complexes de chrome tannants formaient une liaison avec les COO⁻ du collagène et leurs groupes OH.

(Voir figure ci- dessous)

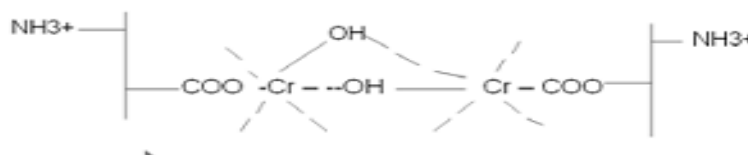


Figure III : formation des liaisons entre le complexe de chrome et (COO⁻ et OH) de collagène

Ainsi, il peut y avoir une réticulation, c'est-à-dire la formation d'une liaison de deux ou plusieurs chaînes peptidiques, par l'intermédiaire des composés de chrome. Toutefois, ceci ne suffit pas à expliquer complètement le phénomène de la fixation des composés de chrome sur les fibres de la peau. En effet, il a été démontré que la résistance à l'hydrolyse dépend en grande partie des éléments qui entrent dans la composition du complexe de chrome, c'est-à-dire le groupement de sulfate, formiate etc. Il est possible que ces groupements entrent également dans la formation de la

liaison chrome- peau, puisqu'ils influencent sur la résistance à l'hydrolyse. Ces liaisons se forment probablement entre le chrome et les groupes NH_3 par leur intermédiaire. La taille des complexes de chrome doit être prise en considération pour pouvoir expliquer le phénomène de <jonction> (réticulation), entre les chaînes d'acides aminés constituant les éléments de base de la peau. Cette condition est apportée par la basification qui produit l'olification, c'est-à-dire l'augmentation de la taille des complexes de chrome.

Les composés de chrome qui se trouvent dans les liqueurs de tannage doivent réagir avec le collagène, de telle manière à former avec celui-ci des liaisons chimiques afin que le cuir obtenu possède toutes les qualités requises. Il existe deux facteurs importants qui influent sur le tannage : le facteur physique et le facteur chimique.

*Facteur physique:

Il est essentiellement lié à la taille des complexes de chrome qui pénètrent la peau.

En effet, si leur taille est trop importante, ils ne réussiront pas à pénétrer suffisamment entre les fibres de base de la peau, et se fixeront rapidement, empêchant ainsi un tannage complet. Au contraire, si la taille des complexes est faible, ceux-ci pénétreront parfaitement dans la peau, mais auront peu de chance de se fixer.

* Facteur chimique

Il joue un rôle direct sur le facteur physique, dans le sens qu'il peut faire augmenter la taille des complexes, en augmentant ainsi la probabilité de fixation de ceux-ci sur le collagène. Il est de première importance, car il permet la fixation plus ou moins forte des Composés de chrome sur le collagène, conduisant ainsi au cuir.

Il faut toute fois noter que les phénomènes physiques et chimiques sont intimement liés, les seconds permettant de régler les premiers. Il est alors possible de schématiser le processus de tannage au chrome : Nous représentons les fibres de base de collagène , qui sont les chaînes peptidiques formées d'acides aminés possédant des charges positives et négatives dues à NH_3^+ et COO^- , qui varient selon le pH

Au début du tannage au chrome, la peau picklée, fortement acide (H^+) possède peu de charges (-). Les complexes de chrome sont de petite taille et réussissent à pénétrer entre les chaînes peptidiques. Quelques complexes sont attirés par les charges négatives, lorsqu'ils sont tout près des groupes COO^- (COO^- se lie avec le chrome). Au cours du temps (durée de rotation), et de la basification

(augmentation du pH et formation de groupe OH⁻) les complexes de chrome augmentent de volume et le nombre de charges négatives COO⁻ de la peau augmente.



Figure IV: Groupes COO⁻ se liant avec Cr³⁺

Il y a plus de complexes qui sont attirés par les charges négatives, puisque celles-ci sont plus nombreuses. De plus, la taille des complexes de chrome est telle que ceux-ci réussissent à se lier et à former des ponts entre les fibres de collagène.



Figure V: blocage des fibres du collagène par le complexe de chrome.

Le tannage est alors réalisé car les fibres du collagène sont bloquées par des complexes de chrome, et ceci de la façon très solide, ce qui empêche toute rupture possible.

II.3.5.5 Méthode d'ajout des produits:

La quantité de chrome peut être ajoutée 8%, soit en une seule fois, ce qui provoque l'augmentation de la concentration et par conséquent, une bonne pénétration soit en deux parties on ajoute 4% à la premier on foule pendant 2heurs puis on introduit 0.5% de formiate et on laisse le foulon tourner 30 minutes et on rajoute 4% de chrome On foule encor durant 2 heures, une certaine quantité de formiate de sodium, ce qui permet le masquage du sel de chrome diminuant ainsi son astringence et favorise sa pénétration.

- La basification est faite en général avec 2% du bicarbonate de sodium qui doit être dilué préalablement et ajouté par l'entonnoir du foulon en rotation. La durée d'écoulement de la solution du bicarbonate est de 60 mn.

II.3.5.6 Contrôle :

- Contrôle de la coupe de peau pour s'assurer que la pénétration est Complète avant de commencer la basification,
- Contrôle du pH du bain qui doit être entre 3.6 et 4.2 à la fin du tannage
- Contrôle de la température de rétraction du cuir qui doit être voisine de 100°C (test de bouillant).

II.3.5.7 Egouttage:

A la fin du tannage, les cuirs sont égouttés, rincés et mis à plat sur un chevalet où on les laisse vieillir, puis essorés afin de réduire leur teneur en humidité avant un traitement mécanique ultérieur, tel que le refendage et le dérayage.

II.4. CORROYAGE:

Les peaux tannées, sont mouillées, imprégnées du bain de tannage, subissent le séchage afin de leur confèrent un caractère de fermeté et se définir leur composition (teneur en matières lavables...).

II.4.1 Essorage :

Cette opération se réalise sur des machines à cylindres de feutre. Elle est destinée à éliminer mécaniquement une forte proportion de l'eau du cuir.

II.4.2 Refendage

C'est une opération qui a pour but d'égaliser le cuir en épaisseur en le séparant en deux feuilles, l'une portant le côté fleur d'épaisseur uniforme, l'autre le côté chair appelé "croûte

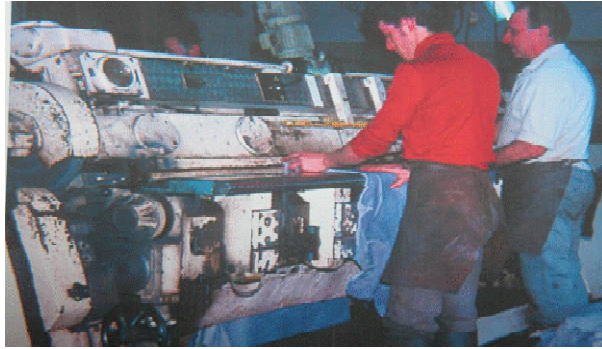
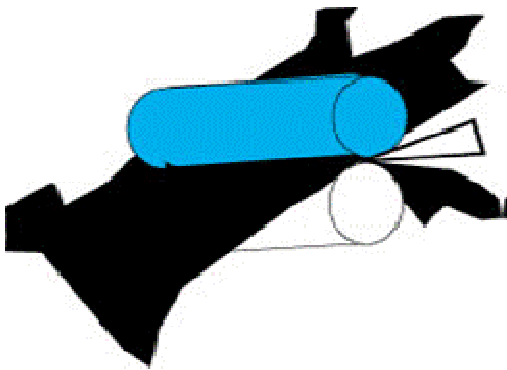


Photo 5: Refendeuse dans laquelle on sépare le cuir en (fleur, croute)



Une peau de bovin de 7 à 10 mm est trop épaisse pour être utilisée telle quelle. La refonte consiste à couper le cuir dans son épaisseur en le séparant en deux feuilles :

La partie supérieure, la fleur, est la plus noble,

La partie inférieure plus fibreuse est la croute.

II.4.3 Derayage :

Comme le refendage, il permet d'égaliser le cuir en épaisseur, mais avec plus de précision. L'excès de cuir est éliminé à l'état de copeaux appelés "dérayures", qui constitue un déchet.



Photo 6: Dérayeuse par laquelle on égalise l'épaisseur.

II.4.4 Retannage:

C'est une opération chimique qui a pour but de donner au cuir fini sa main, son plein, et l'aspect du cuir en garnissant de préférence les parties spongieuses de la peau. Cette phase contribue pour une grande part dans la qualité du cuir fini.

II.4.4.1 Mode opératoire

Les peaux sont alors remises dans le foulon ou elles sont lavées à l'eau (200%, 28°C) avant de subir le retannage. Plusieurs produits chimiques sont alors successivement rajoutés dans le même bain: 0.3% de savon et 0.2% d'acide formique (85%), on foule durant une demi-heure puis on vide le foulon,(100% de l'eau à 28°C), 2% de chrome de potassium et 2% de syntane A (démarrage de foulon pendant 1 heure), le formiate de calcium). On foule 45 min, puis on le vide, on ajoute 150% de l'eau et on introduit 2% de syntane 555, 1% de formiate de sodium (contrôle de pH sur les peaux qui devra être égale 5.5).

II.4.4.2 Teinture en surface et la nourriture

Après le retannage, les peaux sont lavées à l'eau chaude (60°C) avant l'addition d'huiles synthétiques ou végétales et de colorants (huiles d'assouplissage, 2% de syntane 124; 3,5% de huile 707 et 3% de huile 327).

Les peaux sont lavées par 200% de l'eau à 60 °C et 1% invoderme S est introduite dans le foulon pour que la teinture se fixe sur la surface de la peau. On tourne le foulon pendant 10 min, on introduit par la suite 2 % de noir surface, puis on ajoute l'acide formique dilué. Enfin, les peaux seront lavées pour l'arroger sur un chevalet jusqu'à l'égouttage.

II.4.5 Séchage

Le séchage a pour but de réduire le taux d'humidité du cuir, mais aussi de l'aplanir et de lui donner une surface maximale. Pendant cette opération, il est étiré sur des cadres, après séchage, le cuir contient 10 à 12 % d'eau résiduelle.

II.5 FINISSAGE

Le finissage permet de mettre en valeur la propriété d'usage du cuir en générale, afin de:

- Améliorer la protection contre les graissions de l'eau et des souillures,
- Attenuer la touche et les défauts de la fleur,
- Contrôler les propriétés de la surface au cours de la teinture (toucher, brillance).

L'objectif global du finissage est d'améliorer l'apparence du cuir et d'atteindre les caractéristiques de performance attendues d'un cuir fini en ce qui concerne: la couleur, le brillant, le toucher, la flexibilité,

II.5.1 Application d'une couche de surface

L'application d'une couche de surface a pour objectif de :

- Fournir une protection contre les contaminants (eau, huile, salissures), apporter une couleur afin de modifier la teinte ou de renforcer la coloration fournie par les teintures;

On applique deux couches de pré-fond. C'est un produit cationique qui se fixe sur la surface de la peau. Cette opération se fait dans un grand pistolet qui se compose d'un rouleau cylindrique sur lequel on pose la peau (Photo 6).



Photo 6: PISTOLET

II.5.2 Application des couches de la teinture

**Préparation
de la teinture**

Dans un baril de 120 L

On mélange les produits suivants:

- 8.5% de pigment
- 5% de wax (cire)
- 4.2% éthyl glycol
- 20% résine
- 62.3% eau

On applique la teinture déjà préparée sur le cuir à l'aide de pistolet, puis on expose le cuir au courant d'air sec et chaud à la température de 80°C pour le sécher. Cette opération se répète 6 fois. Après on applique une couche de laque de la même façon pour fixer les couches de la teinture.

II.5.3 Foulonnage

On introduit le cuir dans un foulon sec pour le rendre plus souple, le foulon est mis en rotation pendant huit heures, puis on passe à l'étape de pressage pour égaliser la surface du cuir et on finit par la peser et l'emballer.

CHAPITRE III
Etude environnementale
Filière tannerie

III.1.INTRODUCTION

Le traitement et la transformation des peaux peuvent avoir des répercussions considérables sur l'environnement ainsi que sur la sécurité des travailleurs. Les effluents rencontrés sont les effluents classiques de l'industrie du cuir.

- Effluents de rivière (épilage : poils, laine souillés et produits chimiques associés);
- Effluents de tannage (tannage au chrome);
- Effluents de retannage, teinture (relargage du chrome, colorants);
- Effluents de finissage.

A cela peuvent s'ajouter des déchets solides et des émissions dans l'atmosphère.

Les odeurs et la pollution de l'eau par des déchets non traités ont été de tout temps une préoccupation majeure des populations. Plus récemment, d'autres questions se sont posées avec l'emploi croissant de produits chimiques synthétiques comme les solvants, le chrome, les colorants, les agents de finissage et de nouveaux procédés de traitement chimique qui posent des problèmes de toxicité.

Ces effluents sont rejetés directement sans traitement et se retrouvent au fleuve de sidi Harazem et Oued Sebou ce qui rend son utilisation dangereuse et perturbe l'écosystème aquatique. Les déchets solides banals sont rejetés dans une poubelle au sein de l'usine.

III.2. SITUATION DES TANNEURS DANS LEUR MILIEUX DE TRAVAIL

La sécurité au travail est un élément clé pour la réussite d'une entreprise dans sa globalité. L'aspect relatif à la gestion des risques technologiques et environnementaux a pris une grande importance par les industriels dans ces dernières années, c'est dans ce cadre qu'un travail complémentaire a été réalisé durant mon stage touchant cet aspect en diagnostiquant les différents risques soulevés dans la chaîne de production.

Le travail dans les ateliers de la tannerie exige des conditions de travail spécifiques en matière d'hygiène et de sécurité.

Durant toutes les phases de fabrication du cuir, des mesures de prévention et protection devront être mises en place au sein de l'entreprise pour réduire et/ou empêcher les risques relatifs à la manipulation de certains produits chimiques toxiques et nocifs pour la santé des travailleurs.

Un premier état des lieux a montré qu'une partie des tanneurs travaillent dans des conditions qui nécessitent des équipements de protections individuelles et collectifs (EPI et EPC).

III.2.1 Equipements de protection individuelles appropriées pour les tanneurs

- Trempe des peaux - chaulage - écharnage - picklage - tannage - teinture - nourriture
--

Dans ces étapes les tanneurs doivent utiliser les
Moyens de protection suivants

{	- Masques à poussières et à gaz
	- combinaisons Étanches
	- Bottes
	- gants pvc

Des formations sur l'utilisation de ces équipements ainsi que sur la gestion de risques dans l'entreprise sont recommandées.

III.3 PRINCIPAUX DECHETS GENERES PAR TANNAGE :

III.3.1 déchets liquides

Eaux chargés de protéines, produits chimiques toxiques, acide et sulfure et chrome.

III.3.2 déchets solides

Poils, carnasses, laines, croutes, poussières de ponçage

III.3.3 émissions gazeuses

Solvants, hydrogènes sulfurés

III.4 MESURES D'ATTENUATION RECOMMANDEES

Pour diminuer les impacts négatifs des rejets liquides solides ou gazeux cités auparavant, des mesures d'atténuations sont devenues indispensables pour réduire leurs risques.

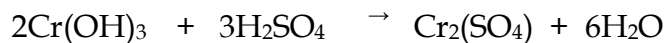
Pour les rejets liquides, une station de récupération pour les rejets liquides et surtout pour les rejets chromés qui contenant Cr^{3+} est préconisée. Cette station aura un double objectif: le traitement de l'eau rejetée chargées en chrome et le recyclage de chrome rejetés pour une réutilisation.

III.4.1 Traitement des rejets chromés:

Le traitement des rejets chromés dans la station de déchromatation est basé sur la précipitation par la soude. Il consiste à précipiter le métal sous forme d'hydroxyde selon la réaction:



L'hydroxyde de chrome on peut être dissout dans l'acide sulfurique pour être transformé en sulfate de chrome, selon la réaction de la dissociation suivante :



Remarque: chaque échantillon nécessite un volume bien précis de H_2SO_4 Pour être complètement dissout.

III.4.2 Station de recyclage

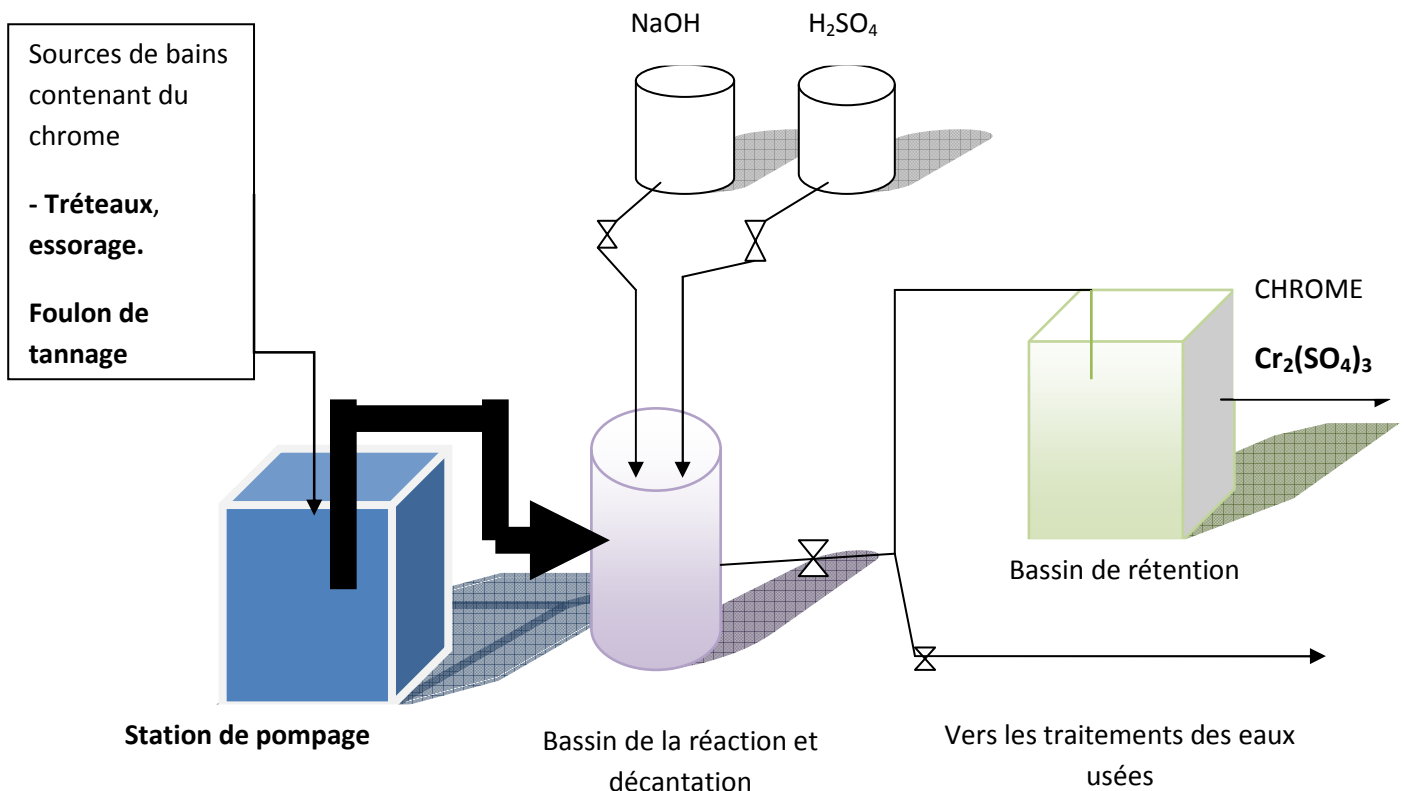


Figure VI: Schéma de station de récupération et recyclage des rejets chromée.

CONCLUSION GENERALE

Nous avons pu, au cours de ce projet, nous plonger dans le domaine de fabrication de cuir dans la région de Fès.

Ce projet m'a également permis de s'intéresser à une filière artisanale qui a un apport indéniable dans l'économie nationale, d'en comprendre le fonctionnement et les spécificités de l'ensemble des composantes du procédé de tannage au chrome.

Le stage de fin d'études était une vraie opportunité d'affronter la vie professionnelle et ces problèmes. Il m'a permis également d'acquérir de nouveaux acquis et de nouvelles approches, à savoir la capacité de s'adapter, de réagir aux différentes situations et problèmes, de prendre conscience d'un certain enjeu environnemental et les différents risques liés à ce métier (environnementaux ainsi que technologiques).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- **ADER-FES REHABILITATION ET ENVIRONNEMENT**, -Etude de reconstruction de l'artisanat de la médina de Fès et de protection de son environnement - Septembre 1994
- **TERRE ET VIE**, -secteur de la tannerie au Maroc-, N° 42, mars 2000.
- **REVUE MAROCAINE DU GENIE CIVIL**, -comportement des métaux lourds dans un cours d'eau Marocain-, juillet- aout 2000.
- **RAPPORT DE PROJET DE FIN D'ETUDES (MASTER)** -Amélioration de la récupération du chrome des rejets de tannerie par la station de déchromatation- juin 2005.