Nancy-Université
Université Henri Poincaré

AVERTISSEMENT

Ce document numérisé est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.
Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur au même titre que sa version papier. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.
D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.
La Bibliothèque a pris soin d'adresser un courrier à l'auteur dans lequel elle l'informe de la mise en ligne de son travail. Celui-ci peut en suspendre la diffusion en prenant contact avec notre service.

➢ Contact SCD Nancy 1 : theses.sciences@scd.uhp-nancy.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4
Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10
http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php
http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES
Rue du Jardin Botanique - BP 11
54601 VILLERS-LES-NANCY Cédex

THESE

Pour l'obtention du titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE HENRI POINCARE, NANCY I

Spécialité : Sciences et Technologies Industrielles

Présentée par

Caroline SIMON

——— ∞ ———

Copolymères à base de tannins et déchets lignocellulosiques avec des matériaux synthétiques en substitution des sels de chrome pour applications en flexibilité

——— ∞ ———

Directeur de thèse : Pr. Antonio PIZZI

——— ∞ ———

Soutenue le 12 Novembre 2002 à 9 H 30

JURY

Président :	
M. Pascal TRIBOULOT	Professeur, ENSTIB, Université H. Poincaré, Nancy I
Rapporteurs :	
M. Michel DELMAS	Professeur, ENSIACET, Toulouse
M. W. Ramsay SMITH	Professeur, Louisiana State University, USA
Examinateurs :	
M. Xavier DEGLISE	Professeur, Université H. Poincaré, Nancy I
M^{elle} Béatrice GEORGE	Maître de conférences, Université H. Poincaré, Nancy I
M. Maurice METCHE	Professeur, ENSAIA, INPL, Nancy
M. Antonio PIZZI	Professeur, ENSTIB, Université H. Poincaré, Nancy I

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES
Rue du Jardin Botanique - BP 11
54601 VILLERS-LES-NANCY Cédex

Remerciements

Ce travail, financé par la Commission Européenne de Bruxelles, s'est déroulé en collaboration avec l'entreprise Silva S.r.l., fabrique de tannins à Mondovi en Italie et la tannerie industrielle Holmes Halls (Processors) Ltd., à Hull en Angleterre.

A ce titre, je tiens tout d'abord à remercier le Docteur Alessandro TROSA de la société Silva, pour ses conseils éclairés et sa gentillesse ainsi que Messieurs Robert REID et Nick WAUDBY, de l'entreprise Holmes Halls, pour leur savoir faire et leur connaissance du cuir et pour avoir consenti à mener des projets industriels de tannage.

Je souhaiterais exprimer en tout premier lieu ma sincère reconnaissance au Professeur Antonio PIZZI, directeur de recherche et professeur à l'Ecole Nationale Supérieure des Technologies et Industries du Bois (ENSTIB), qui a dirigé cette thèse. Au delà de ce travail, je voudrais le remercier pour sa confiance, sa disponibilité et son soutien depuis mon arrivée à l'ENSTIB mais aussi pour m'avoir aidée à trouver ma voie.

J'exprime également ma profonde gratitude au Professeur Pascal TRIBOULOT, directeur de l'ENSTIB pour son accueil dans son établissement et pour avoir accepté de présider le jury de cette thèse ainsi qu'au Professeur Xavier DEGLISE, directeur du Laboratoire d'Etudes et de Recherche sur le Matériau Bois (LERMAB) qui m'a permis d'intégrer son laboratoire.

Ma considération toute entière aux membres du jury qui ont accepté de faire partie de la commission d'examen de ce travail.

Je voudrais remercier chaleureusement le Docteur Béatrice GEORGE, maître de conférences au LERMAB, qui m'a été d'une aide considérable, m'a accordé de son temps, de son expérience et ses connaissances et sans la participation de laquelle cette étude n'aurait pas été aussi fournie. Merci Béa pour ton amitié.

Je n'oublie pas Madame Marie-Laure ANTOINE, responsable du laboratoire de physico-chimie à l'ENSTIB, qui a toujours été présente, aimable et prête à rendre service et m'a énormément assistée pendant la partie expérimentale. Je garderai un souvenir très marqué de notre travail d'équipe et de notre complicité. Merci Mama pour ton amitié.

Je tiens aussi à remercier le personnel administratif, technique et enseignant de l'ENSTIB pour l'aide et la gentillesse qu'ils ont sues me témoigner depuis mon arrivée à l'école.

Je souhaiterais également remercier tous les étudiants et doctorants que j'ai eu l'occasion de rencontrer pendant cette thèse, pour avoir fait en sorte d'instaurer une bonne ambiance de travail dans l'équipe. Merci Michela pour ton amitié et ton soutien de tous les jours.

Enfin, je voudrais tout simplement remercier mes parents et ma sœur Desline pour leur présence et soutien au cours de ces années d'étude ainsi que mes amis sans lesquels la rédaction de ce travail aurait été beaucoup plus difficile.

Sommaire

PARTIE I : Introduction générale.....1

PARTIE II : Bibliographie.....3

II.1. Introduction.....3

II.2. La matière première peau.....3

II.2.1. Introduction.....3

II.2.2 Conservation des peaux.....3

II.2.2 1. Introduction.....3

II.2.2 2. Le salage.....4

II.2.2.3. Le séchage.....4

II.2.2.4. Le salage et le séchage combinés.....5

II.2.3. Classement des peaux.....5

II.2.4. Constitution de la peau des mammifères.....5

II.2.4.1. Introduction.....5

II.2.4.2. L'épiderme.....6

II.2.4.3. Le derme.....6

II.2.4.4. Le tissu sous-cutané.....7

II.2.4.5. Constituants des trois grands ensembles de la structure de la peau.....7

II.2.4.6. Etude spécifique du collagène.....8

II.2.5. Qualités et défauts de la peau.....10

II.2.5.1. Introduction.....10

II.2.5.2. Défauts existant sur l'animal vivant.....11

II.2.5.3. Défauts apparaissant au moment de la dépouille.....11

II.2.5.4. Défauts apparaissant au cours de la conservation.....12

II.2.6. Différentes parties de la peau.....12

II.3. Transformation de la peau en cuir.....14

II.3.1. Le travail de rivière.....14

II.3.1.1. Introduction.....14

II.3.1.2. Trempe ou reverdissage.....14

II.3.1.3. Epilage et pelanage.....15
II.3.1.4. Ebourrage.....16
II.3.1.5. Echarnage.....16
II.3.1.6. Façonnage ou décrassage.....17
II.3.1.7. Déchaulage.....17
II.3.2. Le picklage.....18
II.3.3. Le tannage.....18
II.3.3.1. Introduction.....18
II.3.3.2. Tannage végétal.....21
II.3.3.2.1. Propriétés communes des tannins.....21
II.3.3.2.2. Classification et structure chimique.....22
II.3.3.2.2.1. Tannins hydrolysables.....22
II.3.3.2.2.2. Tannins condensés.....23
II.3.3.2.3. Matières tannantes végétales.....27
II.3.3.2.3.1. Les écorces.....27
II.3.3.2.3.2. Les bois.....28
II.3.3.2.3.3. Les feuilles.....30
II.3.3.2.3.4. Les fruits tannants.....30
II.3.3.2.3.5. Les galles.....31
II.3.3.2.4. Extraits tannants.....32
II.3.3.2.4.1. Introduction.....32
II.3.3.2.4.2. Préparation des extraits tannants.....32
II.3.3.2.4.3. Fabrication de l'extrait de bois de châtaignier.....33
II.3.3.2.4.3.1. Introduction.....33
II.3.3.2.4.3.2. Découpage du bois.....33
II.3.3.2.4.3.3. Extraction.....34
II.3.3.2.4.3.4. Préconcentration et décantation.....36
II.3.3.2.4.3.5. Concentration.....38
II.3.3.2.4.3.5.1. Introduction.....38
II.3.3.2.4.3.5.2. Obtention de l'extrait liquide.....38
II.3.3.2.4.3.5.3. Obtention de l'extrait solide (poudre).....41
II.3.3.2.4.4. Fabrication de l'extrait de bois de quebracho.....42
II.3.3.2.4.5. Fabrication de l'extrait de mimosa.....43
II.3.3.2.5. La mise en œuvre du tannage végétal.....44

II.3.3.2.5.1. Théorie du tannage végétal.....44
II.3.3.2.5.2. Conditions pratiques du tannage végétal.....45
II.3.3.2.5.3. Les méthodes de tannage végétal.....46
II.3.3.2.5.3.1. Le tannage lent.....46
II.3.3.2.5.3.2. Le tannage rapide.....48
II.3.3.2.5.3.2.1. La basserie.....48
II.3.3.2.5.3.2.1.1. Introduction.....48
II.3.3.2.5.3.2.1.2. Composition des solutions de basserie.....49
II.3.3.2.5.3.2.1.3. Mouvement de basserie.....51
II.3.3.2.5.3.2.1.4. Mouvement des cuirs.....51
II.3.3.2.5.3.2.1.5. Contrôle de fonctionnement de la basserie.....52
II.3.3.2.5.3.2.2. Le foulon.....54
II.3.3.2.5.3.3. Le tannage ultra rapide.....55
II.3.3.2.5.3.3.1. Introduction.....55
II.3.3.2.5.3.3.2. Pelanage.....56
II.3.3.2.5.3.3.3. Déchaulage.....56
II.3.3.2.5.3.3.4. Prétannage.....56
II.3.3.2.5.3.3.5. Tannage végétal.....57
II.3.3.2.5.3.4. Le tannage végétal des petites peaux.....57
II.3.3.2.5.4. Propriétés du cuir obtenu par tannage végétal.....57
II.3.3.3. Tannage au chrome.....57
II.3.3.3.1. Historique.....57
II.3.3.3.2. Chimie des sels de chrome utilisés en tannerie.....59
II.3.3.3.2.1. Présentation de l'élément chimique chrome.....59
II.5.3.3.2.2. L'anhydride chromique.....59
II.3.3.3.2.3. Les sels chromiques.....61
II.3.3.3.2.3.1. Introduction.....61
II.3.3.3.2.3.2. Théorie de Werner.....61
II.3.3.3.2.3.3. Le chlorure chromique.....63
II.3.3.3.2.3.3.1. Introduction.....63
II.3.3.3.2.3.3.2. Ionisation dans les solutions de chlorures chromiques.....64
II.3.3.3.2.3.3.3. Hydrolyse des chlorures chromiques en solution.....65
II.3.3.3.2.3.3.4. Olification ou polymérisation des chlorures basiques de chrome.....67
II.3.3.3.2.3.3.5. Formation de composés oxiques.....68

II.3.3.3.2.3.4. Le sulfate chromique.....68
II.3.3.3.2.3.4.1. Introduction.....68
II.3.3.3.2.3.4.2. Ionisation dans les solutions de sulfates chromiques.....69
II.3.3.3.2.3.4.3. Hydrolyse des sulfates chromiques en solution.....71
II.3.3.3.2.3.4.4. Olification ou polymérisation des sulfates basiques de chrome.....72
II.3.3.3.2.3.5. Expression de la basicité.....74
II.3.3.3.2.3.5.1. Introduction.....74
II.3.3.3.2.3.5.2. Basicité Schorlemmer.....74
II.3.3.3.2.3.5.3. Basicité de floculation.....75
II.3.3.3.2.4. Théorie du tannage au chrome.....76
II.3.3.3.3. Technologie du tannage au chrome à un bain.....77
II.3.3.3.3.1. Solutions ou liqueurs de chrome, sels de chrome utilisés.....77
II.3.3.3.3.1.1. Préparation des liqueurs de chrome à partir de l'alun de chrome.....77
II.3.3.3.3.1.2. Préparation des liqueurs de chrome à partir du bichromate de sodium.....77
II.3.3.3.3.2. Les sels de chrome en poudre.....78
II.3.3.3.3.3. Mise en œuvre du tannage au chrome à un bain.....78
II.3.3.3.3.3.1. Conditions du tannage au chrome à un bain.....78
II.3.3.3.3.3.2. Modes opératoires du tannage au chrome à un bain.....79
II.3.3.3.3.3.2.1. Utilisation d'une solution de sulfate de chrome à basicité 33°S avec basification.....79
II.3.3.3.3.3.2.2. Utilisation d'un sel de chrome en poudre dit autobasifiant.....81
II.3.3.3.4. Combinaisons de tannage chrome / autres agents tannants.....81
II.3.3.3.5. Aspect environnemental du tannage au chrome.....83
II.3.3.4. Comparaison des systèmes de tannage végétal et au chrome.....83
II.3.3.5. Tannage à l'aide d'autres sels métalliques que le chrome.....84
II.3.4. Le corroyage – finissage.....85
II.3.4.1. Introduction.....85
II.3.4.2. Principe du corroyage – finissage.....85
II.3.4.3. Opérations mécaniques du corroyage – finissage.....86
II.3.4.3.1. Essorage.....86
II.3.4.3.2. Refendage.....86
II.3.4.3.3. Dérayage.....87
II.3.4.3.4. Mise au vent.....87
II.3.4.3.5. Retenage.....87

II.3.4.3.6. Battage et cylindrage.....87
II.3.4.3.7. Palissonnage.....88
II.3.4.3.8. Meulage ou ponçage.....88
II.3.4.3.9. Lissage, repassage, satinage.....88
II.3.4.3.10. Liégeage.....89
II.3.4.3.11. Impression.....89
II.3.4.4. Opérations chimiques.....89
II.3.4.4.1. La teinture.....90
II.3.4.4.2. La nourriture.....91
II.3.4.4.3. Le finissage proprement dit.....91
II.3.4.4.3.1. Les finissages à l'eau.....92
II.3.4.4.3.2. Les finissages cellulosiques.....92
II.3.4.4.3.3. Les finissages à base de polymères synthétiques filmogènes.....92
II.3.4.4.3.4. Les vernis.....93
II.3.4.4.3.5. Application des différents types de finissage.....93
II.3.4.5. Séchage.....94
II.3.4.5.1. Première sèche après tannage, teinture et nourriture.....94
II.3.4.5.2. Deuxième sèche.....95

II.4. Le cuir fini.....97

II.5. Quelques fabrications type.....97

II. 6. Résines Mélamine Urée Formaldéhyde (MUF).....97
II.6.1 Introduction.....97
II.6.2. Principe de préparation des résines adhésives MUF.....98
II.6.3. Synthèse des résines MUF.....100
II.6.4. Analyse des résines MF et MUF.....101

II.7. Oxazolidine et glutaraldéhyde.....104
II.7.1. Introduction.....104
II.7.2. Utilisation de l'oxazolidine.....104

II.8. Références bibliographiques.....107

PARTIE III : Matériel et méthodes.....114
III.1. Description des matériaux utilisés.....114
III.1.1. Introduction.....114
III.1.2. Description des matériaux naturels utilisés.....114
III.1.2.1. Tannin C.....114
III.1.2.2. Tannin CW.....114
III.1.2.3. Tannin T 80.....114
III.1.2.4. Déchets issus de l'extraction des tannins de Tara.....115
III.1.2.5. Bretax C.....115
III.1.2.6. Novibond Na/Ca.....115
III.1.2.7. Extraits de tannins de Mimosa et extraits de tannins de Quebracho.....115
III.1.2.8. Peau à tanner de type Pickled Pelt.....116
III.1.2.9. Peau à tanner de type Wet Blue.....116
III.1.3. Description des matériaux synthétiques utilisés.....116
III.1.3.1. Résines acryliques.....116
III.1.3.1.1. Introduction.....116
III.1.3.1.2. Principe de formation, polymérisation radicalaire.....112
III.1.3.1.3. Nécessité de former des copolymères acide acrylique – matériaux végétaux, rôle des résines acryliques.....119
III.1.3.1.4. Mode opératoire de la résine de type acrylique synthétisée au laboratoire.....119
III.1.3.2. Résines Mélamine Urée Formaldéhyde (MUF).....121
III.1.3.2.1. Résine MUF commerciale Lamelite.....121
III.1.3.2.2.Résines à bas taux de mélamine et de formaldéhyde synthétisées au laboratoire..122
III.1.3.2.2.1. Introduction.....122
III.1.3.2.2.2. Mode opératoire de la synthèse d'une résine MUF 1 : 1.8 47/53.....123
III.1.3.2.2.3. Procédé de sulfonation des résines MUF.....125
III.1.3.3. Oxazolidine, Syntan BA 6 , Clarotan, Méthylal.....126

III.2. Procédure de tannage pour copolymères tannin – acide acrylique.....127

III.3. Essais préliminaires de tannage pour les copolymères tannin / résine MUF.....127
III.3.1. Principe de réaction entre le tannin et la résine aminoplastique.....127
III.3.2. Essais préliminaires de tannage avec les tannins végétaux et une résine commerciale MUF (Lamelite).....128

III.3.2.1. Présentation des méthodes.....128
III.3.2.2. Premier essai.....130
III.3.2.3. Deuxième essai.....130
III.3.3. Essais initiaux avec MUF expérimentales.....131
III.3.4. Essais préliminaires de tannage utilisant les tannins végétaux et les résines MUF expérimentales.....133
III.3.4.1. Introduction.....133
III.3.4.2. Méthode de tannage.....134

III.4. Essais de tannage systématiques.....134
III.4.1. Plan d'expérience des essais de tannage systématiques.....134
III.4.1.1. Introduction.....134
III.4.1.2.Type de tannin végétal sous forme poudre.....134
III.4.1.3. Pourcentage massique M : U de la résine MUF.....135
III.4.1.4. Ratio molaire F : (M+U) de la résine MUF.....135
III.4.1.5. Proportion tannin végétal : résine MUF (solide : solide, en masse).....135
III.4.1.6. pH final de la solution en fin de tannage.....135
III.4.2. Procédure de tannage.....136
III.4.3. Numérotation des cuirs fabriqués selon le plan d'expérience.....137

III.5. Procédure de tannage pour les copolymères oxazolidine-tannin végétal-résine MUF..142
III.5.1 : Introduction.....142
III.5.2. : Procédure de tannage.....143

III.6. Description des méthodes d'analyses physico-chimiques.....143
III.6.1. Analyse des tannins.....143
III.6.2. Analyse du Phénol et du Formaldéhyde.....144
III.6.3. Taux de cendres.....144
III.6.4. Analyse de la masse moléculaire (utilisation de la GPC).....145
III.6.4.1. Introduction.....145
III.6.4.2. Principe.....145
III.6.4.3. Traitement du chromatogramme.....146
III.6.4.4. Matériel disponible au laboratoire.....146
III.6.5. Analyse par chromatographie liquide haute performance (HPLC).....147

III.6.5.1. Introduction.....147
III.6.5.2. Principe.....147
III.6.5.3. Matériel disponible au laboratoire.....148
III.6.6. Analyse spectrométrique C^{13} RMN liquide des matériaux étudiés.....148
III.6.6.1. Introduction.....148
III.6.6.2. Principe.....149
III.6.6.3. Matériel disponible au laboratoire.....149
III.6.7. Spectrométrie de masse de type MALDI-TOF-MS.....150
III.6.7.1. Introduction.....150
III.6.7.2. Principe.....150
III.6.7.3. Description du matériel.....151
III.6.7.4. Préparation des échantillons pour MALDI-TOF.....152
III.6.8. Spectroscopie de Résonance Paramagnétique Electronique (RPE).....152
III.6.8.1. Introduction.....152
III.6.8.2. Principe.....153
III.6.8.3. Matériel disponible au laboratoire.....154
III.6.8.4. Traitement des données.....156
III.6.9. Stabilité à la lumière et test de vieillissement de la couleur.....156
III.6.9.1. Qu'est ce que la couleur ?.....156
III.6.9.2. Le système d'évaluation de la couleur CIELab 1976.....157
III.6.9.3. Matériel disponible au laboratoire.....159
III.6.10. pH.....160
III.6.11. la viscosité.....160
III.6.11.1. Définition.....160
III.6.11.2. Matériel disponible au laboratoire.....161
III.6.12. Mesure de l'extrait sec.....161
III.6.13. QUV.....162
III.6.14. Enceinte d'irradiation « SEPAP ».....163
III.6.15. Mesure de la température de rétrécissement.....164
III.6.15.1. Principe.....164
III.6.15.2. Préparation des échantillons.....165
III.6.15.3. Procédure d'essai.....165
III.6.16. Analyse Thermo-Mécanique.....167
III.6.16.1. Introduction.....167

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES
Rue du Jardin Botanique - BP 11
54601 VILLERS-LES-NANCY Cédex

III.6.16.2. Principe.....168
III.6.16.3. Réalisation de l'échantillon et déroulement de l'essai.....170
III.6.16.4. Analyse et expression des résultats.....172
III.6.17. Détermination de la Demande Biologique en Oxygène des tannins (D.B.O.) et de la Demande Chimique en Oxygène (D.C.O.).....173
III.6.17.1 : Introduction.....173
III.6.17.2 : Principe.....173
III.6.17.3 : Procédure d'essai.....174

III.7. Références bibliographiques.....175

PARTIE IV : Résultats et Discussion.....178
IV. 1. Résultats obtenus pour caractérisation des matériaux naturels.....178
IV.1.1. Analyse des matières tannantes.....178
IV.1.1.1. Tannin de châtaignier C.....178
IV.1.1.2. Tannin de type T 80.....179
IV.1.1.3. Tannin de châtaignier CW.....179
IV.1.1.4. Tannin de Tara (à l'état de déchets encore humides).....180
IV.1.1.5. Bretax C.....181
IV.1.2. Analyse du taux de phénol et de formaldéhyde.....181
IV.1.3.Taux de cendres.....182
IV.1.4 Analyse de la masse moléculaire.....182
IV.1.4.1. Tannin de châtaignier C.....183
IV.1.4.2. Tannin T 80.....184
IV.1.4.3. Tannin de châtaignier CW.....184
IV.1.4.4. Tannin de Tara.....185
IV.1.4.5. Bretax C.....185
IV.1.5. Analyse par chromatographie liquide haute performance (HPLC).....186
IV.1.6. Analyse spectrométrique C^{13} RMN des matériaux étudiés.....186
IV.1.6.1. Analyse C^{13} RMN de l'extrait de tannin de châtaignier.....187
IV.1.6.2. Analyse C^{13} RMN de l'extrait de déchets résiduels de Tara.....189
IV.1.6.3. Analyse C^{13} RMN du lignocellulosique Bretax C et lignosulfonate Novibond Na et Na/Ca.....190

IV.1.6.4. Analyse C^{13} RMN des extraits de tannins commerciaux de Mimosa et de Quebracho naturels.....192
IV.1.7. Spectroscopie de masse par Désorption/Ionisation par Laser Assisté par Matrice (MALDI-TOF).....194
IV.1.7.1 Tannins hydrolysables de châtaignier.....194
IV.1.7.2 Tannins polyflavonoïdes condensés.....204

IV.2. Résultats obtenus pour caractérisation des matériaux synthétiques.....215
IV.2.1. Analyse spectrométrique C^{13} RMN des matériaux synthétiques étudiés.....215
IV.2.1.1. Acide acrylique et résine acrylique.....215
IV.2.1.2. Résines MUF.....216
IV.2.2. Copolymères Tannins - Acide acrylique.....226
IV.2.2.1. Viscosité et extrait sec.....226
IV.2.2.2. Analyse du pourcentage d'acide acrylique libre, des teneurs en matières tannante, non tannante et insoluble.....227
IV.2.2.3. Analyse spectrométrique C^{13} RMN des matériaux étudiés.....229
IV.2.2.4.Analyse de la masse moléculaire par chromatographie d'exclusion stérique (SEC)..232

IV. 3. Résultats obtenus pour caractérisation des cuirs expérimentaux.....235
IV.3.1. Copolymères Tannins - Acide acrylique.....235
IV.3.1.1. Caractérisation du vieillissement à la lumière, de la résistance à la chaleur et de la température de rétrécissement.....235
IV.3.1.2. Analyse RPE.....239
IV.3.1.3. Analyse thermomécanique (TMA) des cuirs expérimentaux et méthode alternative de corrélation avec les températures de rétrécissement des cuirs.....248
IV.3.1.3.1. Introduction.....248
IV.3.1.3.2. Résultats obtenus pour les cuirs tannés avec les contrôles.....248
IV.3.1.3.3. Résultats obtenus pour les cuirs tannés avec les copolymères tannin-acide acrylique.....253
IV.3.2. Copolymères tannins – résines MUF.....256

IV.3.2.1. Introduction.....256
IV.3.2.2. Températures de rétrécissement obtenues pour les essais préliminaires de tannage copolymères tannins – MUF commerciale (Lamelite).....258
IV.3.2.3. Températures de rétrécissement obtenues pour les essais préliminaires de tannage copolymères tannins – MUF synthétisée au laboratoire.....259
IV.3.2.4. Copolymères tannins – MUF, essais systématiques, vieillissement de la couleur à la lumière par appareil de type QUV.....261
IV.3.2.5. Copolymères tannins – MUF, essais systématiques, essais en Résonance Paramagnétique Electronique (RPE) et désintégration des radicaux en fonction de la durée d'irradiation.....271
IV.3.2.6. Copolymères tannins – MUF, essais systématiques, température de rétrécissement et effet d'anti-rétrécissement pour copolymères tannin / MUF.....275
IV.3.2.7. Copolymères tannins – MUF, essais systématiques, combinaison des propriétés de vieillissement à la lumière et d'effet d'anti - rétrécissement en terme de performances.....281
IV.3.2.8. Copolymères tannins – MUF, essais systématiques, combinaison des meilleures performances concernant les propriétés de vieillissement à la lumière et de température de rétrécissement, analyse RPE 283
IV.3.2.9. Copolymères tannins – MUF, essais systématiques, autre étude du vieillissement à la lumière sur une très longue période par cellule de vieillissement de type SEPAP.....284
IV.3.2.10. Analyse thermodynamique (TMA) classique, basée sur l'étude du module d'Young des échantillons de cuir et étude des propriétés de tenue à la chaleur des cuirs.....291
IV.3.2.10.1. Introduction.....291
IV.3.2.10.2. Résultats et discussions.....292
IV.3.2.11. Corrélation entre l'Analyse Thermomécanique (TMA) classique et les températures de rétrécissement.....299
IV.3.2.12. Analyse thermomécanique (TMA) basée sur l'étude des courbes de déflexion des échantillons de cuir.....302
IV.3.2.12.1. Introduction.....302
IV.3.2.12.2. Résultats et interprétation.....303
IV.3.2.13. Corrélation entre l'Analyse Thermomécanique (TMA) basée sur l'étude des courbes de déflexion et les températures de rétrécissement.....308
IV.3.2.14. Améliorations des meilleurs agents de tannage obtenus par combinaison de tannins ou usage d'oxazolidine.....309
IV.3.2.14.1. Introduction 309

IV.3.2.14.2. Vieillissement de la couleur à la lumière et températures de rétrécissement....310
IV.3.2.14.3. Analyse thermomécanique classique.....312

IV.4. Détermination de la Demande Biologique en Oxygène des tannins (D.B.O.) et de la Demande Chimique en Oxygène (D.C.O.) dans le cas de copolymérisation tannin – résine MUF.....314

IV.5. Les cuirs « italiens », mélange de technologies.....315
IV.5.1. Introduction.....315
IV.5.2. Réaction du tannin de quebracho.....316
IV.5.2.1. Réaction d'oxydation sur la poudre de tannin.....317
IV.5.2.1.1. Description du travail.....317
IV.5.2.1.2. Caractérisation chimique de ces échantillons avec les échantillons témoins.....318
IV.5.2.1.3. Test de résistance à la lumière.....320
IV.5.2.2. Pré-oxydation de la solution de quebracho.....322
IV.5.2.2.1. Utilisation d' agents de pré-oxydation sur le tannin de quebracho de type Tupafin et influence de la température sur ceux-ci.....322
IV.5.2.2.1.1. Caractérisation chimique de ces échantillons et des échantillons témoins.....322
IV.5.2.2.1.2.Test de résistance à la lumière.....323
IV.5.2.2.2. Pré-oxydation du tannin de quebracho de différents types par des agents pré-oxydants : influence du pourcentage utilisé et de la température de réaction.....324
IV.5.2.2.2.1. Caractérisation chimique de ces échantillons et des échantillons témoins.....324
IV.5.2.2.2.2.Test de résistance à la lumière.....325
IV.5.2.2.3. Etude de l'influence du pH de la solution sur l'oxydation.....325
IV.5.2.2.3.1. Caractérisation chimique de ces échantillons et des échantillons témoins.....326
IV.5.2.3. Finition des cuirs tannés au tannin de quebracho pré-oxydé.....327
IV.5.2.3.1. Résultats obtenus avec la première méthode.....328
IV.5.2.3.2. Résultats obtenus avec la deuxième méthode.....328
IV.5.2.3.3. Conclusions.....329

IV.6. Essais industriels de tannage de cuir.....329
IV.6.1. Introduction.....329
IV.6.2. Présentation des méthodes de tannage.....329

IV.6.3. Remarques sur les méthodes de tannage.....332
IV.6.4. Analyse des résultats.....332
IV.6.5. Perspectives et essais industriels complémentaires.....335

IV.7. Références bibliographiques.....337

PARTIE V : Conclusion générale.....339

Références bibliographiques

Annexes

Publications produites en rapport à la thèse

PARTIE I

INTRODUCTION GENERALE

L'industrie du tannage du cuir est une des plus ancestrales encore actuellement en opération. Même si la technologie de fabrication du cuir n'a cessé d'évoluer à travers les siècles, les procédés de mise en œuvre sont restés sensiblement les mêmes. Les protéines de la peau, et en particulier le collagène sont rendues insolubles et dimensionnellement plus stables par traitement par des agents de tannage capables de les fixer et de les rendre résistantes aussi bien au point de vue mécanique qu'aux attaques biologiques entre autres. Ces agents de tannage sont de natures très diverses et conduisent bien souvent à la fabrication de produits différents.

Actuellement, 70 % de la production mondiale de cuir est réalisée à l'aide de sels de chrome, donnant des cuirs très souples aux propriétés excellentes et 20 % à l'aide de tannins de nature végétale qui conduiront à la fabrication de cuirs beaucoup plus rigides. Les 10 % de la production restante se partagent entre l'utilisation de produits chimiques de type aldéhyde ou de polymères synthétiques.

Les normes européennes actuelles sont en faveur de l'utilisation de produits naturels respectueux de l'environnement et à ce titre, l'usage du chrome hexavalent a été très sévèrement réglementé et limité notamment pour la fabrication de cuirs en contact direct avec la peau, tel que des vêtements , bracelets de montre ... L'utilisation du chrome trivalent est pour l'instant toujours permise mais il semblait intéressant de trouver des produits de substitution partielle, voire totale, davantage écologiques susceptibles de produire des cuirs dont la qualité est comparable à celle des cuirs tannés au chrome.

Cette thèse s'inscrit donc dans cette démarche, les objectifs et réalisations escomptés étant les suivants :

- Développer des agents de tannage pour le cuir. Ces composés chimiques devront être flexibles, non toxiques et respectueux de l'environnement et seront basés sur l'utilisation de déchets lignocellulosiques ou de matériaux polyphénoliques peu coûteux (principalement des tannins naturels) issus de l'industrie du bois et des produits de la forêt.

  Les produits envisagés doivent être à la fois non toxiques lors de la production du cuir mais aussi lors de l'utilisation du produit fini à savoir le cuir tanné.

- Eliminer ou minimiser l'utilisation du Chrome III dans le procédé de tannage du cuir pour les cuirs souples sans avoir recours à l'utilisation d'autres métaux lourds . La diminution de l'utilisation du chrome est essentielle aussi bien pendant la fabrication que l'utilisation du cuir sans oublier le retraitement des eaux de tannage pour des raisons environnementales évidentes.
- Eliminer ou minimiser l'émission toxique de formaldéhyde dégagé lors de l'addition de résines aminoplastiques pour la préparation des cuirs souples.
- Valoriser les déchets actuellement non utilisés des résidus lignocellulosiques issus de l'industrie du bois et des produits de la forêt.

Les innovations technologiques reposent ainsi sur (i) le développement de copolymères de résines acryliques avec des tannins végétaux ou matériaux lignocellulosiques polyphénoliques, en particulier les produits connexes issus de l'industrie des panneaux et de la pâte à papier et (ii) la réduction de la photooxydation des tannins végétaux par réaction avec des résines synthétiques aminoplastiques.

Ce travail de recherche a été effectué dans le cadre d'un projet européen [*Qualitiy of life and Management of Living Resources ; Key Action N° 1.1.1-5.2 ; Sustainable Agriculture, Fisheries and Forestry ; Contract N° QLK5-CT-1999-00913*] en collaboration avec la société Silva S.r.l., Mondovi, Italie, fabrique de tannins, et la société Holmes Halls (Processors) Ltd, Hull, Angleterre, tannerie industrielle. Les différentes phases du travail ont tenu compte de cette collaboration et se répartissent comme suit :

- Caractérisation physico-chimique des matériaux utilisés, qu'ils soient naturels ou synthétiques.
- Préparation des nouveaux agents de tannages mis au point et caractérisation physico-chimique et analyse des résultats obtenus pour les cuirs tannés avec ces derniers.
- Mises en relation de techniques de caractérisation scientifiques avec les caractérisations effectuées dans l'industrie du cuir.
- Essais industriels de tannage à l'aide des meilleures formulations d'agents de tannage obtenues.

PARTIE II

BIBLIOGRAPHIE

II.1. Introduction :

L'utilisation de la peau et du cuir remonte aux temps les plus reculés. Les fouilles archéologiques, en Egypte en particulier, permettent d'affirmer que le cuir était un matériau très utilisé dans ces civilisations anciennes.
Le cuir est connu de tous mais bien peu savent ou imaginent les multiples étapes et les transformations complexes qui se succèdent depuis le prélèvement de la peau sur le corps des animaux abattus jusqu'à l'obtention de cuirs de qualité. Il est donc primordial de s'attarder sur la matière première qu'est la peau et de mieux comprendre les différentes étapes qui mènent à la formation du cuir.

II.2. La matière première peau :

II.2.1. Introduction :

La matière première de base est la peau. On utilise surtout des peaux de mammifères et en quantités beaucoup plus faibles les peaux d'animaux divers : reptiles, poissons, oiseaux.
Il sera pris en considération essentiellement les peaux d'animaux de boucherie, source principale d'approvisionnement des industries du cuir.
Les animaux abattus sont dépouillés : la peau est séparée de la carcasse manuellement à l'aide de couteaux ou mécaniquement par arrachage. Cette opération est délicate et demande une main d'œuvre très expérimentée. En effet, de nombreux accidents peuvent se produire qui déprécient la peau mais aussi, dans une certaine mesure, l'aspect de la carcasse.
La peau ainsi obtenue est appelée peau fraîche. C'est un matériau très souple. Sur une face se trouvent les poils c'est le « côté poils ». L'autre surface appelée « côté chair » montre les résidus de chair et de graisse ainsi que de nombreux vaisseaux sanguins.

II.2.2. Conservation des peaux :

II.2.2.1. Introduction :

La peau fraîche est très riche en eau, à près de 75 %. Elle est putrescible. Abandonnée sans précaution, elle devient rapidement la proie des bactéries de la putréfaction qui la détruisent. Cette peau fraîche ne pouvant pas être livrée immédiatement à la tannerie doit être traitée en

vue d'assurer sa conservation. Les moyens employés ont pour but de déshydrater plus ou moins fortement la peau afin d'empêcher ou d'arrêter le développement microbien. Il existe trois modes de traitement pour assurer cette conservation :

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

II.2.2.2. Le salage :

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

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

II.2.2.3. Le séchage :

Cette méthode est employée dans les pays où le sel est rare et où les transports sont longs et difficiles. C'est le cas de l'Afrique par exemple.
Apparemment, le séchage est une opération simple. Il suffit d'étendre les peaux à l'air. L'eau s'évapore et l'on obtient des peaux sèches dont la teneur en eau est inférieure à 20%.
En réalité et compte tenu des régions où se pratique le séchage, certaines précautions sont à prendre (ce qui n'est pas toujours le cas).

Il faut que le séchage soit rapide (1 à 2 jours), se fasse à une température inférieure à 40°C. Si le séchage est trop lent, la peau reste humide longtemps et les bactéries de la putréfaction pourront se développer et attaquer la peau. Si le séchage se fait à température trop élevée, la substance peau est dégradée et les modifications de structures physique et chimique sont telles que cette peau ne pourra pas être transformée en cuir.

II.2.2.4. Le salage et le séchage combinés :

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

II.2.3. Classement des peaux :

La peau ainsi traitée est appelée « peau brute ». En France, ce travail est généralement fait par des collecteurs, négociants ou vendeurs publics. Les peaux sont classées en catégories et en poids suivant des conventions admises par les acheteurs, c'est à dire les tanneurs et les mégissiers (la tannerie transforme les peaux des bovidés et équidés et la mégisserie les peaux d'ovins et de caprins) qui trouvent ainsi les matières premières convenant le mieux pour les cuirs qu'ils désirent fabriquer.

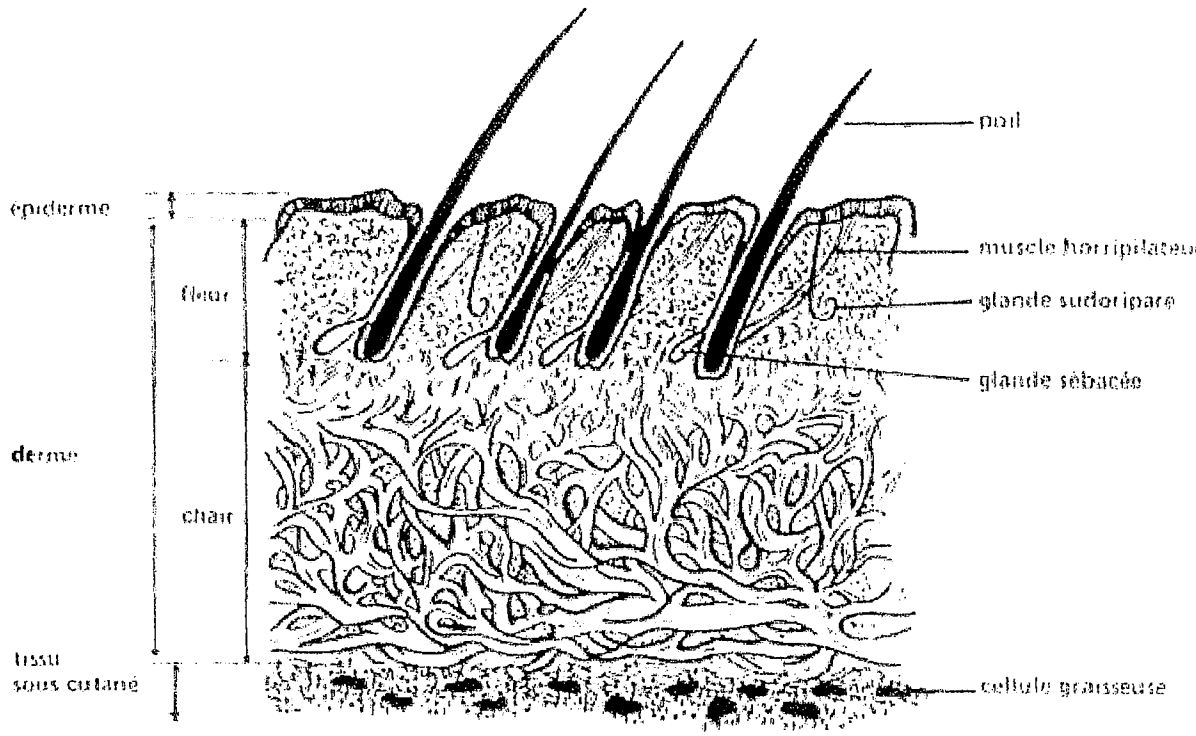
II.2.4. Constitution de la peau des mammifères :

II.2.4.1. Introduction :

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

- l'épiderme
- le derme
- le tissu sous-cutané

Document II.1 : Coupe schématique d'une peau de bovin



II.2.4.2. L'épiderme :

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

II.2.4.3. Le derme :

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

II.2.4.4. Le tissu sous-cutané :

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

II.2.4.5. Constituants des trois grands ensembles de la structure de la peau :

Dans cette structure générale, on trouve encore d'autres éléments :

Dans la partie fleur du derme sont disposées :
- les glandes sébacées, qui sécrètent le sébum dans la gaine du poil (suint chez les ovins).
- les glandes sudoripares débouchant à la surface de la peau, qui sécrètent la sueur.

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

Au point de vue chimique, il existe des différences fondamentales entre les constituants de l'épiderme et des poils, d'une part, ceux du derme, d'autre part.
Tous les constituants de l'épiderme sont des protéines, mais leur composition varie :
- l'épiderme et les poils sont constitués de kératines
- le derme et le tissu sous-cutané sont constitués de collagène

Ces molécules ont des propriétés différentes et certaines d'entre elles permettront, au cours de la fabrication du cuir, de séparer facilement l'épiderme du derme.

Les kératines constituant l'épiderme et les poils sont très sensibles aux produits alcalins et réducteurs en milieu alcalin (chaux, soude, sulfure de sodium). Les kératines peuvent se dissoudre dans les solutions de ces produits.

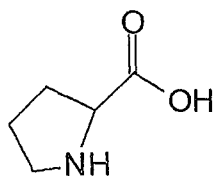
Le collagène, constituant du derme, n'est que très faiblement dégradé par ces produits. Ainsi, en traitant la peau par des solutions alcalines, on pourra éliminer l'épiderme et les poils alors que le derme restera à peu près intact.

Quand au tissu sous-cutané, composé également de collagène, il faudra l'éliminer mécaniquement.

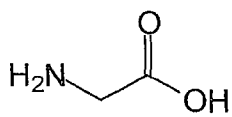
II.2.4.6. Etude spécifique du collagène :

Le collagène de type I est une protéine fibreuse. Cette molécule est en forme de corde de 300 nm de long, la plupart de cette longueur étant constituée de portions formées par trois chaînes hélicoïdales imbriquées et ayant le même axe.
La séquence primaire de ces portions est un tripeptide (Gly-X-Y) qui sera répété entre 100 et 400 fois. X est un proline, acide aminé de formule brute $C_5H_9NO_2$, Y est un proline également ou parfois un hydroxyproline ($C_5H_9NO_3$) et Gly est mis pour Glycine, acide aminé de formule brute $C_2H_5NO_2$.

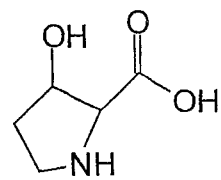
Document II.2. : Acides aminés principaux du collagène



Proline



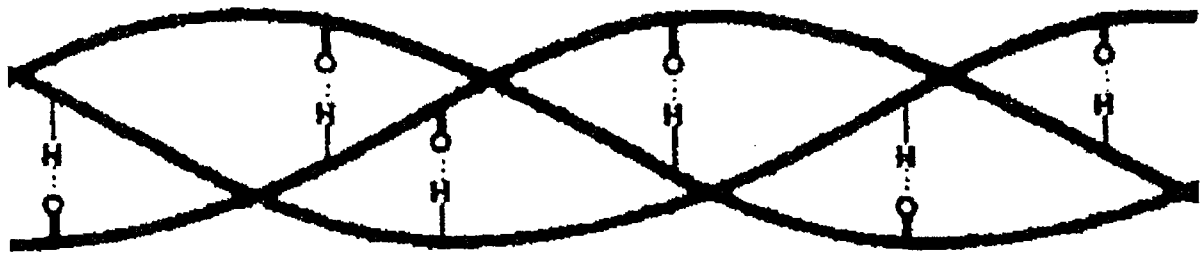
Glycine



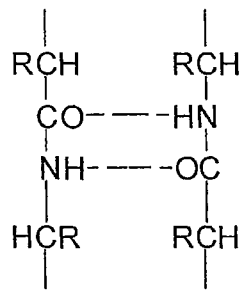
Hydroxyproline

Ainsi, ce tripeptide est constitué essentiellement de polyprolines entre lesquels viennent s'insérer des molécules de glycine qui ne comptent que des éléments d'hydrogène en chaîne latérale et qui permettent en ce sens de stabiliser et maintenir l'hélice formée des trois chaînes par liaisons hydrogène entre les chaînes latérales des molécules de glycine [*Bailey et Paul, 1998*] (voir Document II.3. et II.4.).

Document II.3. : Structure et organisation de la molécule de collagène : représentation des liaisons de type hydrogène dans la triple hélice



Document II.4. : Détail des liaisons de type hydrogène dans la structure hélicoïdale [*Ferrándiz-Gómez et al., 1994*]



La stabilité de la molécule dépend aussi de la fréquence des hydroxyprolines qui permettent de former des liaisons hydrogènes avec la chaîne principale peptidique [*Miles et al., 1995*]. Ces molécules sont regroupées en fibrilles régulières de 100 nm de diamètre qui forment elles-mêmes les fibres. Des liaisons intra moléculaires de type hydrogène sont réparties le long des chaînes et entre les chaînes et permettent de stabiliser les fibrilles. Néanmoins, ces liaisons intra moléculaires n'existent pas à proximité des terminaisons des portions de chaîne, les télopeptides, régions très flexibles qui ne sont pas en structure hélicoïdale, rendant les fibres globalement insolubles puisque les terminaisons ne peuvent être dissoutes de manière enzymatique directe [*Kronick et Cooke, 1998*]. Un modèle moléculaire assisté par ordinateur a été élaboré pour étudier la structure de la protéine et le mode de formation des liaisons intra et intermoléculaires et a notamment permis de démontrer l'importance du rôle des telopeptides dans la stabilité de la molécule puisque leur flexibilité permet une conformation spatiale favorable à l'interaction entre les chaînes latérales [*Qi et Brown, 2002*].

La spectroscopie infrarouge est également utilisée depuis de nombreuses années pour étudier le cuir et plus particulièrement pour expliquer la structure et la composition du collagène [*Heidemann, 1991*].
Les fibres forment ensuite entre elles un réseau d'enchevêtrement par l'intermédiaire de liaisons covalentes. En l'absence de ces liaisons, la peau n'aurait aucune résistance mécanique [*Bailey et al., 1974*].
Le collagène est relativement inerte aux attaques chimique et enzymatique sous conditions physiologiques mais pour augmenter sa résistance mécanique et sa résistance à la détérioration, il faut agir sur le renforcement du réseau d'enchevêtrement et sur la réduction de la quantité d'eau présente grâce au tannage.

II.2.5. Qualités et défauts de la peau :

II.2.5.1. Introduction :

Dans une même catégorie, toutes les peaux n'ont pas une structure identique et peuvent présenter des différences profondes qui proviennent de nombreux facteurs. La race des animaux, les régions et les conditions d'élevage sont les éléments ayant la plus grande influence sur la structure de la peau et par conséquent sur le cuir qui sera obtenu à partir de cette peau.

On dit qu'une peau est « pleine » lorsque son tissu dermique est fermé et serré. On dit qu'une peau est « creuse » lorsque son tissu dermique est lâche et mou. On trouve d'ailleurs dans une même peau des parties pleines et des parties creuses.

On dit qu'une peau est « ronde » lorsque la partie centrale est plus épaisse que les parties périphériques. On dit qu'une peau est « plate » lorsque son épaisseur est à peu près uniforme.

Les peaux brutes qui arrivent à la tannerie ou à la mégisserie présentent malheureusement trop souvent des défauts qui ont tous une répercussion sur les qualités et l'aspect du cuir. Il faut distinguer trois classes de défauts d'après le stade auquel ils apparaissent.

II.2.5.2. Défauts existant sur l'animal vivant

Au cours de l'existence des animaux, leur peau subit de nombreuses agressions qui occasionnent des dommages plus ou moins importants mais qui la déprécient toujours. De nombreux parasites l'attaquent également :

- Des parasites externes : par exemple les « tiques » qui laissent des traces à la surface de la peau se traduisant sur le cuir par des petits trous plus ou moins accentués par les opérations de la tannerie ou de la mégisserie.
- Des parasites internes : le plus important chez les bovins est l'hypoderma bovis ou l'hypoderma lineatum, plus couramment appelé « Varron ». Ce parasite se développe sous la peau et, arrivé au stade final, perce un trou pour respirer et s'échapper du corps de l'animal. Ceci se traduit sur le cuir par une multitude de perforations de diamètre variable, mais toujours de l'ordre de 3 à 4 mm. Ces altérations se situent dans la partie centrale du cuir et celui-ci se trouve par conséquent très fortement déprécié.

Au cours de l'existence des animaux, leur peau subit aussi des dégradations provoquées par l'homme. Les défauts les plus importants sont :

- Les éraflures dues aux fils de barbelés des clôtures des pâturages.
- Les marques de feu faites généralement sur la croupe pour repérer les animaux lorsque ceux-ci vivent sur un même territoire et appartiennent à divers propriétaires.

Il faut encore mentionner les trous et cicatrices résultant des interventions du vétérinaire lors de maladies graves des animaux.

II.2.5.3. Défauts apparaissant au moment de la dépouille :

Lors de la dépouille des animaux abattus, c'est à dire au moment où il faut séparer la peau de la carcasse, des accidents peuvent arriver, provoquant parfois une dépréciation importante de la peau. Les principaux défauts sont dus à une découpe de la peau non symétrique qui déprécie la peau ou à des coups de couteaux malencontreux qui traversent complètement ou partiellement la peau et font des trous.

II.2.5.4. Défauts apparaissant au cours de la conservation :

Au cours de la conservation, de nombreuses altérations peuvent se produire, quelle que soit la méthode employée.
L' « échauffe » est synonyme de début de putréfaction. Ceci se traduit par le relâchement du poil qui s'éliminera sous une faible traction. L'échauffe provoque aussi une dégradation de la fleur du derme, altération qui subsiste évidemment sur la fleur du cuir fini.

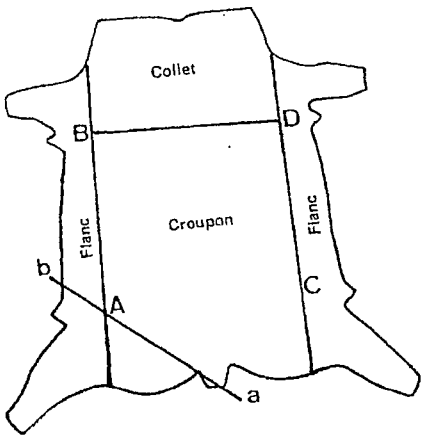
Dans le cas des peaux conservées par salage, on peut rencontrer d'autres défauts : les taches rouges ou violettes sur le côté chair qui pénètrent parfois à l'intérieur du derme, mais également les « piqûres de sel » qui sont des incrustations minérales dans la peau soit à partir du côté chair, soit à partir du côté fleur. Dans ce dernier cas, la fleur est éclatée et ce défaut subsistera dans le cuir fini.

Dans le cas des peaux conservées sèches ou salées - séchées, des insectes peuvent provoquer des dégâts. Il s'agit essentiellement des dermestes qui comme leur nom l'indique mangent le derme. Ils commencent par faire des galeries puis des trous.

II.2.6. Différentes parties de la peau :

Comme il a déjà été dit, la peau n'est pas homogène et présente des régions de structure assez différentes. A noter que des différences subsistent, souvent atténuées, dans le cuir obtenu à partir de ces peaux.
Dans les peaux de bovins, ovins et caprins, on peut délimiter trois régions de manière assez précise comme suit :

Document II.5. : Délimitation des trois zones caractéristiques de la peau des bovins



Considérions un peau étalée sur une table. Si on plie la patte postérieure gauche suivant une ligne diagonale a-b (voir document II.5.) et que l'on palpe le pli ainsi formé en allant de a vers b, on découvre en A un point où l'épaisseur diminue brusquement. En refaisant l'opération pour les trois autres pattes, on déterminera trois autres points de chute d'épaisseur B, C, D. En traçant une droite passant par A et B, une autre par C et D et en traçant une droite B-D, on trace les lignes de démarcation des trois régions de la peau et du cuir, à savoir :

- Le croupon : c'est la partie de la peau qui recouvrait la croupe et le dos de l'animal jusqu'à hauteur des membres antérieurs. C'est la partie la plus homogène, aussi bien en épaisseur qu'en ce qui concerne la structure du feutrage dermique, c'est la partie la plus pleine de la peau. Elle correspond en général à la meilleure partie du cuir fini.
- Le collet est la partie de la peau qui recouvrait le cou de l'animal. La peau est ici d'épaisseur irrégulière, de structure plus lâche que celle du croupon et la surface est ridée. En effet, tous les animaux ont la partie supérieure du cou ridée. Ces rides sont toujours difficiles à ouvrir et à aplanir afin d'obtenir un cuir fini ayant une surface lisse.
- Les flancs, partie de la peau qui recouvrait le ventre de l'animal. Ces flancs sont très irréguliers d'épaisseur et de structure. Au voisinage des points A, B, C et D, on trouve les parties les plus creuses de la peau et les plus minces. Les différences par rapport aux autres parties sont plus ou moins accentuées suivant les peaux mais, de toute façon, les flancs sont toujours de structure plus lâche et plus creuse que le reste de la peau.

Pour les peaux de petite surface, les différences sont relativement moins accentuées et ces peaux sont travaillées entièrement. Les peaux lourdes et de grande surface sont rarement travaillées entières. Il existe plusieurs types de présentation : soit coupées en deux demi-peaux dans le sens de la longueur, on obtient alors deux bandes, chacune renfermant la même

proportion de croupon, collet et flanc que la peau entière ; soit découpées suivant les lignes déterminées précédemment. C'est le crouponnage. On obtient ainsi quatre pièces de peau ou de cuir : un croupon, un collet et deux flancs. On peut ainsi travailler et finir différemment ces pièces de peau en fonction de leur structure. Enfin, la dernière méthode consiste à se contenter de séparer seulement les flancs par les lignes déterminées précédemment. Il reste une pièce constituées du croupon et du collet, qui prend alors le nom de dosset.

Les peaux d'équidés ont une constitution différente et un découpage différent dont nous ne parlerons pas ici.

II.3. Transformation de la peau en cuir :

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

II.3.1. Le travail de rivière :

II.3.1.1. Introduction :

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

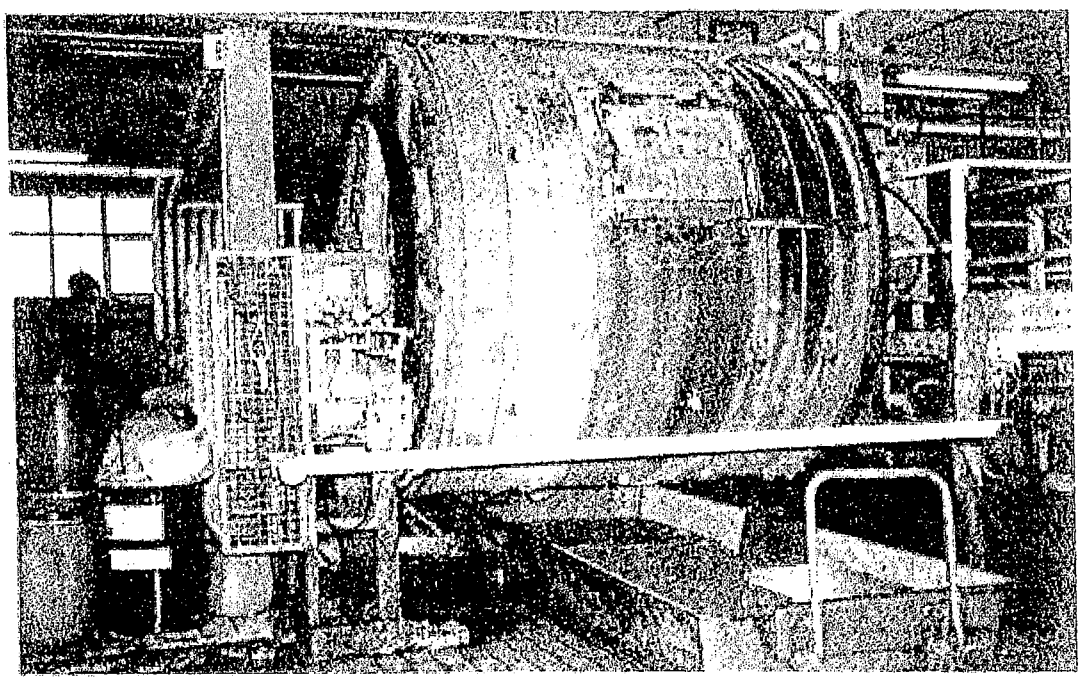
II.3.1.2. Trempe ou reverdissage :

C'est le premier traitement effectué en tannerie. Il a pour but de faire reprendre à la peau l'eau qu'elle a perdue au cours de la conservation et d'éliminer les impuretés, souillures, etc ... Il s'agit de ramener la peau à un état semblable à celui de la peau fraîche, c'est à dire de la réhydrater au maximum.
Pour cela, les peaux sont traitées dans des cuves ou dans des appareils à agitation (foulon - coudreuse) remplis d'eau. La durée de reverdissage est variable en fonction du mode de

conservation. Les peaux salées se réhydratent rapidement (24 à 36 heures), les autres reprennent l'eau plus lentement (3 à 4 jours).

Il est indispensable que la réhydratation soit complète, sinon les opérations suivantes et plus tard le tannage ne pourront pas s'effectuer dans de bonnes conditions, ce qui compromet le résultat de la fabrication. Il faut également que le reverdissage se fasse dans les délais les plus courts possibles car la peau, même partiellement réhydratée, redevient très putrescible.

Document II.6. : Foulon



II.3.1.3. Epilage et pelanage :

Ces deux opérations se font généralement simultanément. L'épilage a pour but d'éliminer ou de faciliter l'élimination de l'épiderme et des poils.

Le pelanage est une action chimique sur le derme provoquant une légère dégradation des fibres. Cette dégradation augmente la réactivité du collagène avec les matières tannantes et exerce une influence sur les propriétés physiques du cuir fini. Ainsi, la souplesse du cuir augmente avec l'intensité de cette dégradation. C'est pourquoi ces opérations sont conduites avec beaucoup d'attention.

Pour atteindre ces objectifs, les peaux reverdies sont traitées par des solutions alcalines appelées « pelains ». L'action du pelain dépend de sa composition et de la durée du traitement. On utilise des pelains de chaux à action relativement faible et lente et des pelains

chaux – sulfure de sodium plus actifs. L'opération s'effectue le plus souvent sous agitation dans des coudreuses ou des foulons. Il faut néanmoins noter que le sulfure de sodium solubilise les poils et l'utilisation de ce produit pour les peaux de moutons pour lesquelles on désire récupérer la laine est à proscrire. Dans ce cas, on emploie d'autres méthodes non destructrices (délainage à l'échauffe ou enchaucenage) qui ne seront pas détaillées ici.

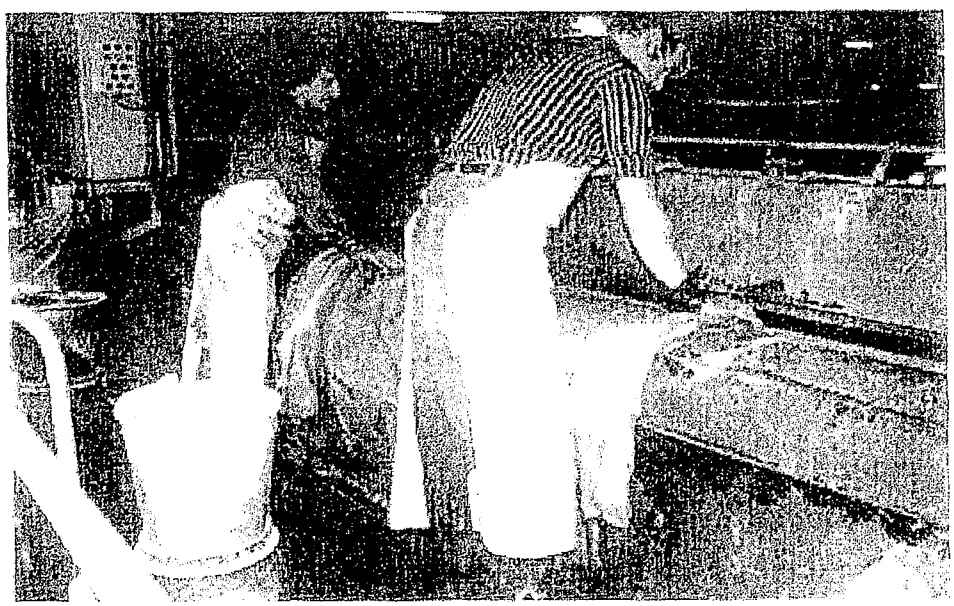
II.3.1.4. Ebourrage :

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

II.3.1.5. Echarnage :

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

Document II.7. : Echarnage



II.3.1.6. Façonnage ou décrassage :

Cette opération est destinée à éliminer mécaniquement par frottement les résidus épidermiques enfermés dans les follicules pileux afin d'obtenir une fleur très propre et lisse. En effet, si ces résidus restent dans la peau, ils donnent après tannage des produits durs qui rendent la fleur rugueuse. Très souvent, les colorants se fixent différemment, ce qui provoque un mauvais unisson du cuir teint. Cette opération se fait à la machine et plus spécialement sur les petites peaux (veaux, chèvres, chevreaux, agneaux).

II.3.1.7. Déchaulage :

Au cours des opérations précédentes, on a éliminé, d'une part l'épiderme et les poils, et d'autre part, le tissu sous-cutané. Il ne reste que le derme de la peau qui sera transformé en cuir.
Mais à ce stade le derme n'est pas pur. Il représente une combinaison du collagène avec les produits alcalins utilisés pour l'épilage - pelanage. De plus, sous l'action des produits basiques, le derme est gonflé, c'est à dire qu'il a absorbé de très grandes quantités d'eau. Dans cet état, il n'est pas possible de passer au tannage. Il est nécessaire d'éliminer les produits combinés au collagène, c'est le but du déchaulage.

Cette opération consiste à traiter la peau venant de l'écharnage :

- Soit par des acides faibles (acétique, lactique, butyrique)
- Soit par des sels acides (bisulfite de sodium)
- Soit par des sels d'ammonium (sulfate - chlorure)

Le déchaulage se pratique sous agitation dans des foulons ou des coudreuses ; la durée varie avec le produit déchaulant employé et avec l'épaisseur de la peau (durée entre 2 et 18 heures). Le déchaulage se termine par un rinçage qui élimine les sels solubles formés.

Pour certaines catégories de peaux (veaux, moutons, chèvres) le déchaulage s'accompagne d'un confitage qui consiste à dégrader les fibres élastiques par action enzymatique de manière à augmenter la souplesse du cuir. Les enzymes permettent de plus de compléter la dégradation des résidus épidermiques et donnent ainsi une fleur plus propre et plus lisse. Cette opération est également réalisée dans les foulons ou coudreuses à une température de 37°C.

A la fin du travail de rivière, il ne reste que le derme de la peau initiale, à peu près pur. Ce matériau s'appelle « la peau en tripe ». C'est une substance blanche, visqueuse, très putrescible. Il n'est pas possible de conserver cette peau en tripe dans cet état. Il est donc nécessaire de passer au tannage dans les plus brefs délais.

II.3.2. Le picklage :

Cependant, dans certains cas, et dans notre cas en particulier, on pratique un traitement intermédiaire, qui n'est pas une opération du travail de rivière, ni une opération de tannage. C'est le picklage. L'opération consiste à traiter la peau en tripe par une solution d'acide fort en présence de sel, généralement de l'acide sulfurique et du chlorure de sodium. Le picklage acidifiant et déshydratant la peau peut être utilisé pour différents buts : pour assurer la conservation de la peau en tripe et/ou pour préparer la peau en tripe au tannage au chrome [*Brown, 1998*].

II.3.3. Le tannage :

II.3.3.1. Introduction :

Le tannage consiste à traiter la peau en tripe par des tannins ou des matières tannantes pour la transformer en cuir. Par le tannage, on transforme la peau en tripe, produit

- Très hydraté (la quantité d'eau varie avec le pH du milieu)
- Très putrescible (proie des bactéries de la putréfaction qui la détruisent, la liquéfient très rapidement)
- Très sensible à l'eau chaude (la peau se rétracte dans l'eau à une température avoisinant les 50-55°C, c'est la température de rétraction)
- Corné, translucide à l'état sec

En cuir, produit

- Peu hydraté (l'eau liée ne dépend pas du pH du milieu)
- Imputrescible (non détruit par les micro-organismes)

- Plus résistant à l'eau chaude (température de rétraction du cuir supérieure à celle de la peau en tripe, dont la valeur dépend de l'agent de tannage et pouvant être supérieure à 100°C pour le tannage au chrome)
- Opaque, souple ou plastique à l'état sec.

De toutes ces transformations, la plus importante est certainement le passage d'un produit putrescible à un produit imputrescible et devenant opaque, souple ou plastique.
Les produits capables de se fixer sur la peau en tripe et de provoquer le tannage sont très nombreux et de natures très diverses. On peut les classer en trois groupes :

- Tannins végétaux
- Produits minéraux
- Produits organiques n'appartenant pas au règne végétal

Le tannin est très répandu dans la nature, mais il est localisé dans une partie des végétaux, on trouve ainsi :

- Des écorces tannantes comme le chêne, le mimosa, le pin ou le sapin
- Des bois tannants : châtaignier, quebracho
- Des feuilles tannantes comme le sumac ou le lentisque
- Des fruits tannants : valonée, gonakié, takaout, myrobolan
- Des racines tannantes : bruyère
- Des galles tannantes : noix de galle, galle de Smyrne, qui sont des tumeurs végétales riches en tannin se formant sous l'influence de certains insectes agissant sur des parties du végétal en période de croissance

Les produits minéraux sont également nombreux et divers, il faut citer :

- Les sels de chrome en particulier le sulfate de chrome
- Les sels d'aluminium essentiellement le sulfate sous forme d'alun
- Les sels de fer plus spécialement le sulfate ferrique
- Les sels de zirconium, chlorure et sulfate
- La silice sous forme d'hydrate SiO_2, n H_2O
- Le soufre

Parmi les produits organiques n'appartenant pas au règne végétal, il faut citer :

- Le formaldéhyde
- Les quinones
- Les tannins synthétiques
- Les huiles d'animaux marins plus spécialement l'huile de foie de morue

Tous ces produits, de constitution chimique extrêmement différente, sont cependant capables de provoquer le tannage de la peau en tripe. Ce tannage sera plus ou moins stable et résistant (température de rétraction du cuir obtenu) mais on peut admettre qu'ils transforment effectivement la peau en cuir tel que défini précédemment.

Ces produits, malgré leur différence de constitution, sont tous capables, plus ou moins nettement, de former à un moment donné du processus de tannage des solutions à caractère colloïdal. Une peau en tripe immergée dans une telle solution jouera le rôle d'un corps adsorbant, fixant ainsi physiquement les particules colloïdales.

Outre cette propriété, les produits tannants possèdent des fonctions chimiques telles qu'une liaison ou une combinaison se produira avec les fonctions du collagène.

Ainsi, le tannage résultera de deux actions : adsorption et combinaison, dont les comportements et réactions seront propres à chaque type d'agent de tannage.

En pratique, adsorption et combinaison se traduisent par pénétration et fixation. En effet, la peau en tripe arrivant au tannage a une épaisseur plus ou moins importante suivant la nature de la peau initiale. Il est absolument nécessaire que le tannage se fasse de façon homogène dans toute l'épaisseur de la peau, d'où cette notion de pénétration. Ensuite, il faudra que la matière tannante se fixe pour obtenir un tannage convenable. Ces deux phénomènes sont liés à l'astringence des solutions tannantes.

Une solution tannante est qualifiée d'astringente lorsque l'agent de tannage se fixe massivement à la surface de la peau en tripe, sans pénétration, provoquant le plus souvent une crispation de la fleur (grain de tannage).

Une solution de tannage est douce lorsque l'agent de tannage pénètre facilement, rapidement, dans l'épaisseur de la peau en tripe avec une fixation peu importante.

Ainsi le principe précédent (pénétration - fixation) peut s'exprimer de la façon suivante : il faut commencer le tannage dans une solution peu astringente pour réaliser la pénétration de l'agent de tannage et ensuite augmenter progressivement l'astringence pour obtenir une fixation homogène de la matière tannante dans toute l'épaisseur de la peau en tripe.

Les produits les plus utilisés sont les sels de chrome qui permettent de préparer des cuirs de toutes catégories.
Le tannage végétal est réservé à la préparation de cuirs à semelles, de quelques doublures et pour l'ameublement.
Le tannage à l'huile de foie de morue est appelé « chamoisage ». On l'utilise surtout pour le tannage des peaux de moutons destinées aux articles dénommés « peaux de chamois ».
Les autres produits tannants sont rarement employés seuls mais en combinaison dans des tannages mixtes avec des sels de chrome ou des tannins végétaux.

II.3.3.2. Tannage végétal :

Les tannins végétaux ont été employés depuis les temps les plus reculés.
Il n'est pas hasardeux de penser que dès que les hommes ont pu chasser et abattre les animaux pour se nourrir, ils ont aussi cherché à utiliser la peau pour se vêtir.
Pour ce faire, il semble que le tannage naturel végétal fut le premier moyen utilisé par les hommes pour rendre la peau imputrescible en lui conservant sa souplesse.

II.3.3.2.1. Propriétés communes des tannins :

Les tannins végétaux sont des composés phénoliques très répandus dans le règne végétal qui peuvent se combiner aux protéines pour donner des complexes solubles ou insolubles et qui possèdent malgré les différences de leurs constitutions un ensemble de caractères communs :

- Ils précipitent les protéines de leur solution, en particulier la gélatine.
- Ils donnent avec les sels des métaux lourds des laques de couleurs variées ; en particulier avec les sels de fer, ils donnent des laques de couleur bleu noir.
- Ils précipitent avec les matières colorantes cationiques.
- Ils sont plus ou moins solubles dans l'eau, leurs solutions sont toujours acides. En raison de la grosseur de leurs molécules et de leur tendance à se polymériser par oxydation, les solutions aqueuses de tannin se comportent comme des dispersions colloïdales.
- Ils sont amorphes et sans point de fusion précis.
- Ils sont capables de se fixer sur la substance dermique de la peau en tripe et de la transformer en cuir.

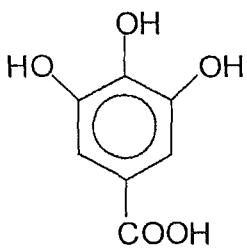
II.3.3.2.2. Classification et structure chimique :

Du point de vue composition ou structure chimique, on distingue deux groupes de tannins : les tannins hydrolysables et les tannins condensés ou flavonoïdes.

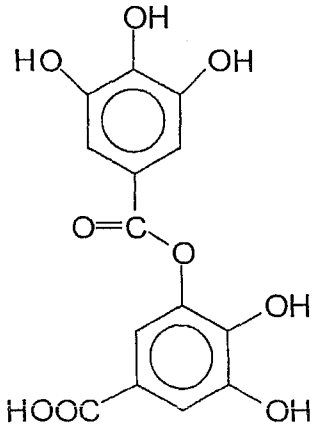
II.3.3.2.2.1. Tannins hydrolysables :

Les tannins hydrolysables sont constitués de produits phénoliques simples : ce sont des esters d'acide gallique et de ses dimères (acide digallique, acide ellagique) et de monosaccharides (surtout le glucose). Les tannins hydrolysables sont souvent divisés en gallotannins, conduisant à de l'acide gallique après hydrolyse ou en ellagitannins libérant de l'acide ellagique après hydrolyse [Jurd, 1962].

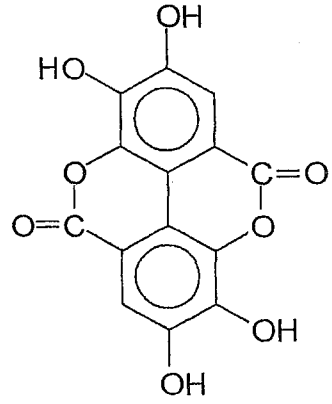
Document II.8. : Constituants principaux des tannins hydrolysables



Acide gallique



Acide digallique



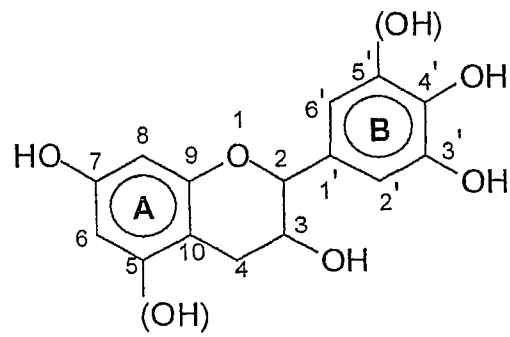
Acide ellagique

Ils ont déjà été utilisés comme substituts partiels du phénol dans la fabrication de résines phénol formaldéhyde [*Kulvik, 1976 ; 1977*], néanmoins leur utilisation reste des plus limitées dans le domaine des colles du fait de leur basse réactivité avec le formaldéhyde. Au contraire, l'utilisation des tannins de châtaignier et de Tara est importante dans l'industrie du tannage.

II.3.3.2.2.2. Tannins condensés :

Les tannins condensés sont constitués d'unités flavonoïdes (voir Document II.9.). Présentant différents degrés de polymérisation, ils sont associés à leurs précurseurs : catéchines (flavanes-3-ols), leucoanthocyanes (flavanes-3,4-diols) [*Drewes et Roux, 1963 ; Roux et Paulus, 1961*] et à des carbohydrates dont la plus ou moins grande proportion influence la viscosité et la réactivité du tannin.

Document II.9. : Structure d'une unité flavonoïde



Comme le montre le schéma précédent, il est possible d'obtenir deux types d'anneau A et deux types d'anneau B :

- Anneau A porte un seul groupe hydroxyle en C7 : anneau résorcinol
- Anneau A porte deux groupes hydroxyles en C5 et C7 : anneau phloroglucinol
- Anneau B porte deux groupes hydroxyles en C3' et C4' : anneau catéchol
- Anneau B porte trois groupes hydroxyles en C3', C4' et C5' : anneau pyrogallol

A partir de ces différents types d'anneaux, il a été défini une nomenclature des polyflavonoïdes *[Porter, 1988]* :

- Anneau A type phloroglucinol et anneau B type pyrogallol : prodelphinidine (l'élément de base est la gallocatéchine)
- Anneau A type phloroglucinol et anneau B type catéchol : procyanidine (l'élément de base est la catéchine)
- Anneau A type résorcinol et anneau B type pyrogallol : prorobinetinidine (l'élément de base est le robinetinidol)
- Anneau A type résorcinol et anneau B type catéchol : profisetinidine (l'élément de base est le fisetinidol)

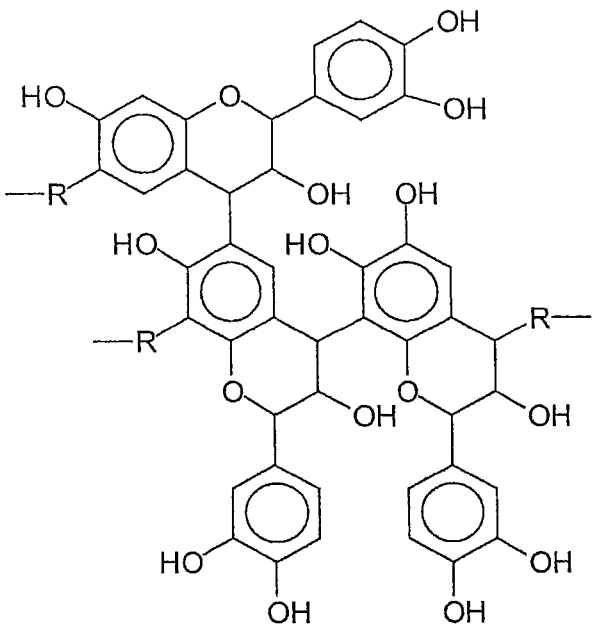
Les tannins condensés sont toujours constitués d'un mélange aux proportions diverses des quatre types de polyflavonoïde définis ci-dessus. Ainsi pour le type d'anneau A, la fréquence d'anneau de type phloroglucinol vis à vis du type résorcinol permet de déterminer la réactivité du tannin vis à vis d'un aldéhyde et de présager de la qualité du réseau d'enchevêtrement. Pour l'anneau B, la fréquence des anneaux de type pyrogallol vis à vis de ceux de type catéchol influe sur l'ouverture de l'hétérocycle pyranique et détermine le type de réarrangement à envisager pour la structure sous conditions alcalines ou basiques [*Pizzi et Stephanou, 1994 (1), (2)*].

Une technique d'analyse C^{13} RMN des tannins condensés a permis de mettre en évidence les types de polyflavonoïdes rencontrés pour un tannin déterminé. Néanmoins cette méthode ne permet pas de différencier les prodelphinidines des procyanidines, ni les prorobinetinidines des profisetinidines [*Thompson et Pizzi, 1995*]. C'est la raison pour laquelle on compare (prodelphinidines + procyanidines) à (prorobinetinidines + profisetinidines).

D'après *Roux et al.* en *1975*, seuls les flavonoïdes de type flavan-3-ol et flavan-3,4-diol participent à la formation des tannins condensés. En effet, le groupe carboxyle en position 4 des autres types de flavonoïde réduit le caractère nucléophile et occupe une des positions de condensation. La substitution méta de l'anneau A de type résorcinol des flavan-3,4-diols par les groupes hydroxyles et l'oxygène de l'hétérocycle crée une très forte nucléophilie pour les positions C6 et C8. Ainsi, les unités des tannins condensés sont principalement liées par des liaisons 4-6 et 4-8. La première étape de réaction de réaction de condensation est la formation de proanthocyanidines dimères appelés aussi biflavonoïdes.

On parle réellement de tannins condensés pour une répétition de 3 à 8 unités de flavonoïdes. De nombreuses études ont été réalisées sur l'utilisation de ces tannins condensés [Roux, 1972 ; Roux et al, 1975 et 1976 ; Pizzi, 1980].

Document II.10. : Structure des tannins condensés



Il a été montré qu'il existait des réactions radicalaires d'autocondensation des tannins polyflavonoïdes conduisant à la formation et au durcissement d'un réseau d'enchevêtrement sans addition d'aldéhyde mais en présence de bases ou d'acides faibles de Lewis [*Meikleham et al., 1994 ; Pizzi et al., 1995 (2) ; Pizzi et Meikleham, 1995 ; Merlin et Pizzi, 1996 ; Masson et al., 1996 (1), (2) ; Masson et al., 1997 (3)*]. Une résine est ainsi formée, qui ne dégage pas de formaldéhyde libre mais qui est néanmoins utilisable uniquement en intérieur [*Pizzi et al., 1995 (1) ; Pizzi, 1994*]. L'analyse thermomécanique en flexion trois points a permis de quantifier l'enchevêtrement du réseau par détermination du nombre moyen de degré de liberté des segments de polymères au cours de l'autocondensation des tannins [*Garcia et Pizzi, 1998, (1)*]. Dans l'analyse des thermogrammes obtenus, l'augmentation du module d'Young est liée à deux phénomènes : la progression de la réaction d'autocondensation du tannin par paliers successifs correspondant aux différences de réactivités des sites disponibles sur l'anneau A et l'anneau B mais aussi l'autocondensation à basse température initiale qui conduit à la formation de polymères linéaires dont la longueur augmente jusqu'à une valeur limite qui dépend de la température et de la concentration, longueur critique à partir de laquelle se forme un réseau d'enchevêtrement de ces polymères linéaires qui correspond à un autre palier sur la courbe du Module d'Young [*Garcia et Pizzi, 1998, (2)*]. Dans le cadre de résines de type phénol - formaldéhyde, l'analyse TMA a permis de mettre en évidence le point de gel, correspondant au début de l'augmentation du Module d'Young et le début de la vitrification

de la résine correspondant au point d'inflexion de la courbe du module [*Yin et al, 1995 ; Riesen et Sommeraurer, 1983 ; Hofmann et Glasser, 1990*]. Dans le cas des tannins condensés qui sont des composés phénoliques complexes, il n'est pas possible de définir ces deux concepts puisque la courbe du Module d'Young comporte plusieurs pics et plusieurs paliers. Ainsi, on identifiera les différents points d'inflexion obtenus, à savoir les pics de la dérivée première du module, suivant leur ordre d'apparition : le premier point d'inflexion est identifié comme le début de l'enchevêtrement des polymères linéaires, sorte de pseudovitrification , suivi par le vrai début de la vitrification due à la formation du réseau d'enchevêtrement tridimensionnel induits par la réactivité des sites de l'anneau A et enfin le renforcement du réseau précédemment formé par réactions sur les sites de l'anneau B [*Garcia et Pizzi, 1998, (2)*].

En considérant les mécanismes réactionnels radicalaires, on connaît la capacité des phénols à produire des radicaux phénoxyles (de type Φ–$O^{\bullet}$) plutôt stables qui sont capables de retarder ou d'inhiber la progression de la polymérisation radicalaire des tannins [*Allcock et Lampe, 1990 ; Seymour et Carraher, 1992*]. Il est donc intéressant, en se basant sur les connaissances issues de l'étude des finitions pour la protection du bois, de considérer les capacités antioxydantes des tannins, propriété évaluée par l'aptitude à former rapidement ou non des radicaux, soit par transfert de radicaux préexistants chez les tannins comme nous venons de le voir vers un radical phénoxyle plus stable, soit par action de l'irradiation lumineuse sur le tannin mais propriété également évaluée par la vitesse de disparition des radicaux phénoxyles formés. Cette étude a été menée par Spectroscopie de Résonance Paramagnétique Electronique (RPE) et a permis de déterminer dans le cas de l'étude des tannins, quatre paramètres classés par ordre décroissant d'importance qui influent sur les capacités antioxydantes des tannins, à savoir :

- L'état colloïdal de la solution de tannin, lié à la présence de carbohydrates [*Masson et al., 1996 (1) ; (2)*]
- Stéréochimie des tannins étudiés liée à la facilité de formation des liaisons interflavonoïdes [*Zalacain et al., 2002*]
- Facilité d'ouverture de l'hétérocycle pyranique
- Nombre de groupes hydroxyles présents sur l'anneau A et l'anneau B du tannin

Ainsi, on peut en déduire que les tannins condensés possèdent des propriétés antioxydantes incontestablement supérieures aux tannins hydrolysables et que le tannin de quebracho est un meilleur antioxydant que le tannin de mimosa [*Noferi et al., 1997*].

Diverses techniques d'analyse ont également permis d'isoler et d'identifier les molécules constituant les tannins ainsi que leur degré de polymérisation par chromatographie liquide haute performance [*Cheynier et al., 1999*], par chromatographie à perméation de gel [*Cadahía et al., 1996*]. La spectroscopie d'absorption de l'ultraviolet [*Kirby et al, 1953 ; Muralidharan, 1997*] permet d'identifier globalement la famille d'un tannin alors que la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier permet de définir un tannin donné [*Nakagawa et Sugita, 1999*]. La spectroscopie du proche infrarouge a également aidé à analyser un extrait de tannin, en déterminant la part d'extractibles, de tannins et de non tannins pour une espèce de tannin donnée [*Donkin et Pearce, 1995*].

II.3.3.2.3. Matières tannantes végétales :

On ne citera ici que les matières tannantes issues de différentes parties des végétaux les plus utilisées pour l'industrie du tannage du cuir.

II.3.3.2.3.1. Les écorces :

- Ecorce de chêne (*Fagaceae, Quercus petraea*) :

L'écorce de chêne est très probablement la matière tannante la plus anciennement connue et utilisée. Les espèces sont nombreuses mais la teneur en tannin varie globalement entre 5 à 17 %. Le plus fréquemment, une écorce de chêne sèche (12 à 15 % d'eau) renferme 10 % de tannin. C'est un ellagitannin.

- Ecorce de sapin (*Pinaceae, Picea abies*) :

Il s'agit essentiellement de l'écorce de l'épicéa commun très répandu dans le nord de l'Europe. La teneur en tannin de ces écorces à 12-15 % d'eau varie de 10 à 18 %.

- Ecorce de mimosa (*Leguminosae, Acacia mearnsii*) :

Il s'agit de l'écorce d'un acacia. Ces écorces provenaient primitivement d'Australie où une multitude d'espèces (350) se développent naturellement dans les régions boisées de ce

continent. Aujourd'hui elles proviennent pour une large part de plantations rationnellement constituées et exploitées, les plus importantes étant situées en Afrique du Sud. Après 10 ans de plantation, l'arbre atteint une hauteur de 18 à 20 mètres pour un diamètre du tronc de 25 à 30 cm. Les arbres sont abattus vers la 12ème ou 15ème année. La teneur moyenne en tannin se situe vers 35 %. Il s'agit d'un tannin peu astringent donnant un cuir de couleur faiblement rougeâtre. A partir de ces écorces on prépare l'extrait de tannin de mimosa très utilisé par les tanneurs du monde entier. C'est un tannin condensé qui a été étudié en détails [Roux et Paulus, 1960 et 1961 ; Roux et al, 1975 et 1976 ; King et al, 1961]. Il est constitué de 87 % de polyflavonoïdes de type (prorobinetinidines + profisetinidines) et de 13 % de (prodelphinidines + procyanidines).

II.3.3.2.3.2. Les bois :

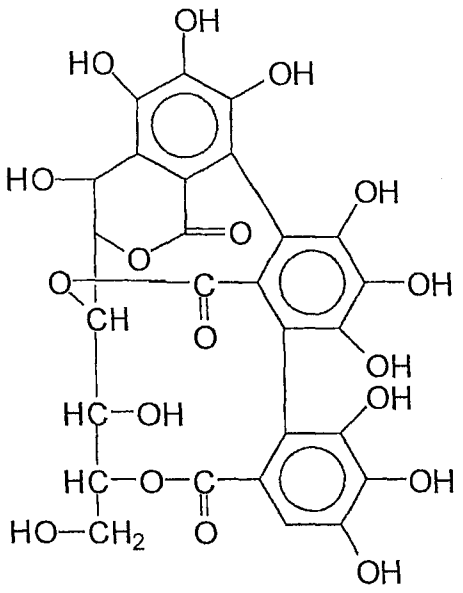
- Le châtaignier (*Fagaceae, Castanea sativa*) :

C'est un arbre de l'Europe méridionale tempérée, il est particulièrement répandu en France. On le trouve également dans d'autres régions tempérées. On n'utilise que le bois du tronc et des grosses branches. La teneur en tannin augmente en fonction de l'âge. Ainsi, la teneur en tannin qui est de 1.5 % pour un arbre de 8 ans est augmenté jusqu'à 10-13 % pour un arbre de 70 ans. Les arbres exploités pour la production de tannin ont entre 50 et 70 ans d'âge.

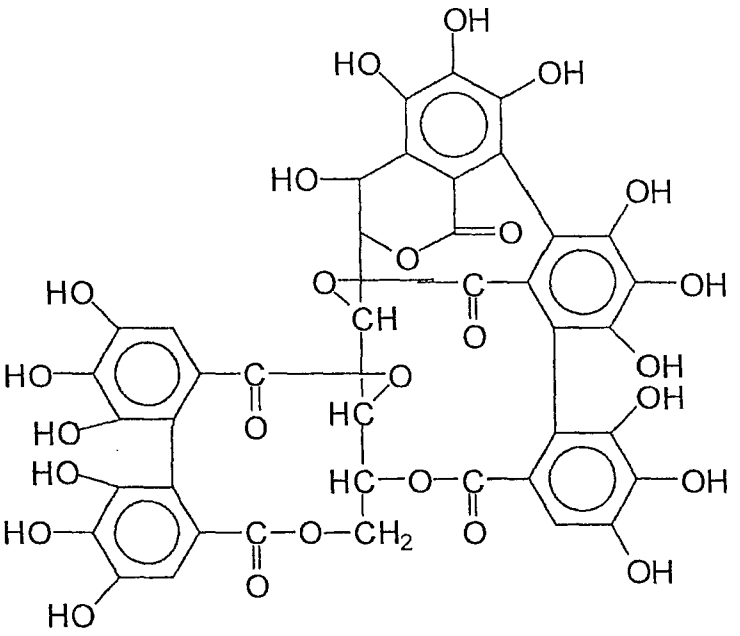
Le tannin du bois de châtaignier est astringent mais il est possible de préparer des extraits adoucis. Le tannin de châtaignier est un des plus utilisés pour le tannage du cuir et spécialement pour le tannage du cuir à semelle.

C'est un ellagitannin. 78 % de la fraction tannin du bois de châtaignier sont constitués par la vescalagine et la castalagine [Mayer et al, 1967 a]. Les tannins anomères correspondants sont appelés vescaline et castaline et sont les constituants principaux des extraits de tannin [Mayer et al, 1967 b, 1969,1971 a, b] comme le montre la figure suivante.

Document II.11. : Structure de la vescaline et de la castaline



Vescaline



Castaline

- Le quebracho (*Anacardiaceae, Schinopsis lorentziia, Schinopsis balansae*) :

C'est un arbre qui se développe en Amérique du Sud entre 27 et 30° de latitude sud de la partie septentrionale de l'Argentine, au Paraguay et au sud du Brésil. Le bois de quebracho est de couleur rose qui s'assombrit à la lumière. Il est très dur et sa densité s'élève à 1.2 - 1.4. Les arbres exploités sont très âgés, plusieurs siècles, le diamètre du tronc est compris entre 40 et 60 cm. La teneur en tannin est en moyenne de 20 %. Le tannin de quebracho présente quelques particularités. Il n'est pas soluble à température ambiante mais seulement vers 80°C. C'est la raison pour laquelle on produit un extrait de tannin de quebracho sulfité, qui est soluble à température ambiante. Ce tannin est non astringent et à pénétration rapide.

Le tannin de quebracho est de loin le plus utilisé dans le monde. C'est un tannin condensé qui a été étudié en détails [Roux et Paulus, 1960 et 1961 ; Roux et al, 1975 et 1976 ; King et al, 1961]. Il est constitué de 80 à 83 % de polyflavonoïdes de type (prorobinetinidines + profisetinidines) et de 17 à 20 % de procyanidines.

II.3.3.2.3.3. Les feuilles :

- Le sumac (*Anacardiaceae, Rhustyphina, Rhus Coriaria*) :

C'est un arbuste se développant dans la partie méditerranéenne de l'Europe, à Chypre, en Sicile et dans le sud de l'Italie. Les feuilles de sumac séchées renferment en moyenne 25 % de tannin. Ce produit est très apprécié car il donne des cuirs très clairs mais son coût est assez élevé. On utilise encore aujourd'hui directement la feuille broyée. En effet, le tannin de la feuille de sumac, un gallotannin, est très soluble dans l'eau froide mais il s'hydrolyse très fortement lorsque la température s'élève. Ce caractère empêche la fabrication d'extraits concentrés possédant les mêmes qualités que la feuille broyée.

- Le lentisque :

C'est un arbre de 4 à 6 mètres de hauteur se développant également dans les régions méditerranéennes plus spécialement en Afrique du Nord. Il s'agit d'un pistachier dont les feuilles séchées renferment 15 % de tannin. Mais avec le tannin, on extrait des produits colorés plus foncés que ceux de la feuille de sumac. Ces feuilles sont souvent mélangées au sumac et aussi considérées comme une falsification.

II.3.3.2.3.4. Les fruits tannants :

- Les valonées (*Fagaceae, Quereus aegilops*) :

Les valonées constituent les cupules de glands de diverses espèces de chênes que l'on trouve notamment en Turquie. On récupère l'ensemble du fruit, on sépare le gland pour ne conserver que les cupules avec leurs écailles. Ces cupules entières renferment en moyenne 30 % de tannin. Ce tannin astringent de type ellagitannin donne un cuir ferme de couleur claire en surface, plus foncé à l'intérieur.

- Les myrobolans (*Combretaceae, Terminalia chebula*) :

Ce sont les fruits de badamiers ou terminalia que l'on trouve dans les régions de Madras, du Bengale, de Bombay, au sud de la Chine. L'arbre est à feuilles caduques atteignant 10 mètres de hauteur. Les fruits ressemblent à une prune blanc verdâtre, ce sont des fruits à noyau. Par dessiccation, le fruit durcit et devient brun foncé, presque noir, il prend l'aspect d'une grosse noix. Le noyau et l'amande ne renferment pas ou peu de tannin. Le reste, c'est à dire la pulpe

séchée, peut contenir jusqu'à 50 % de tannin. Il s'agit d'un tannin hydrolysable moyennement astringent qui donne un cuir souple, spongieux, de couleur jaune verdâtre.

- Le dividivi (*Leguminosae, Caesalpinia*) :

Le dividivi est le fruit du coesalpina coriaria, caroubier des corroyeurs que l'on trouve à l'état naturel en Amérique du Sud. L'arbre peut atteindre 10 mètres de hauteur. Il produit des gousses de 7 à 8 cm de longueur, 1.5 à 2 cm de largeur et quelques millimètres d'épaisseur. Leur forme est tourmentée en S ou en C. Elles renferment 7 à 8 graines dont la teneur en tannin est pratiquement nulle. En moyenne, le fruit sec entier contient 42 % de tannin qui donne un cuir souple, spongieux, de couleur rougeâtre. C'est un ellagitannin.

- Le tara (*Leguminosae, C. spinosa*) :

Le tara constitue une gousse produite par un arbre de la famille des coesalpiniées. Cette espèce pousse naturellement dans la région de la Cordilière des Andes. L'arbre est un épineux qui produit des gousses aplaties de 9 cm de longueur, 2 cm de large contenant 4 à 7 graines. La teneur en tannin des fruits après élimination des graines atteint 60 %. Ce tannin peu astringent donne un cuir très clair comparable à celui obtenu avec le tannin de la feuille de sumac. C'est un ellagitannin.

II.3.3.2.3.5. Les galles :

Ce sont des tumeurs végétales riches en tannin qui se développent sous l'influence de certains insectes qui perturbent le développement normal d'une partie du végétal ou provoquent des réactions de celle-ci.

- Les noix de galle (*Fagaceae, Q. infectoria*) :

Les noix de galle se développent sur les jeunes bourgeons d'un chêne de Turquie. Ces galles renferment 35 à 70 % de tannin suivant leur origine. Ce sont des gallotannins.

- Les galles de Chine (*Anacardiaceae, R. semiatata*) :

Elles se forment sur les feuilles des sumacs d'Extrême - Orient. Ces galles sont les plus riches en tannin, jusqu'à 77 %. Ce sont des gallotannins.

II.3.3.2.4. Extraits tannants :

II.3.3.2.4.1. Introduction :

Pendant très longtemps on a utilisé directement les matières tannantes naturelles pour le tannage. En principe, la peau en tripe était immergée dans une décoction aqueuse de la matière tannante broyée. Le tannin diffusant tout d'abord dans l'eau était absorbé ensuite plus ou moins rapidement par la peau en tripe qui se transformait progressivement en cuir.
En France, par exemple, la matière tannante utilisée était l'écorce de chêne broyée appelée tan. La méthode s'appelait le tannage lent car pour tanner des peaux de gros bovins il fallait entre 12 et 18 mois. Ce genre de méthode, encore utilisée dans certains pays par des artisans tanneurs, ne permet pas de faire varier considérablement les conditions de tannage.

Pour accélérer, standardiser le tannage végétal, on utilise aujourd'hui des « extraits tannants » D'autre part, les tannins végétaux sont utilisés pour retanner certains cuirs de tannage au chrome, cette opération ne peut se faire efficacement qu'avec des extraits tannants. Il est possible de préparer des extraits de n'importe quelle matière tannante naturelle. Pratiquement, il faut tenir compte des conditions économiques et des propriétés des produits qui limitent les possibilités. Economiquement, il faut que les peuplements du végétal considéré soient suffisants en quantité , groupés dans une région, et d'exploitation facile. Techniquement, il faut que le tannin puisse s'extraire sans dommage. De plus, la valeur d'un extrait étant d'autant plus grande qu'il renferme plus de tannin et moins de non-tannins, il faudra exclure les matières tannantes riches en non-tannins.
On arrive ainsi à la notion du rapport tannins / non-tannins qui doit être le plus élevé possible.
On trouve sur le marché de nombreux extraits mais les plus utilisés sont les extraits de bois de quebracho, de bois de châtaignier, d'écorce de mimosa. Le tara, même s'il est très cher, est également beaucoup utilisé pour le cuir des sièges de voiture car il donne un cuir possédant une très bonne résistance à la lumière.

II.3.3.2.4.2. Préparation des extraits tannants :

Un extrait tannant est le résultat de la concentration par évaporation de l'eau de la solution obtenue par lessivage méthodique de la matière tannante naturelle.

L'extrait obtenu peut être liquide , c'est alors une solution concentrée contenant 50 % de matières sèches. Il est aujourd'hui le plus souvent solide, en poudre, et renferme 90 à 96 % de matières sèches. Les opérations nécessaires pour préparer un extrait tannant sont sensiblement les mêmes quelle que soit la matière tannante concernée. Pour décrire ces opérations, on prendra comme exemple la fabrication de l'extrait de bois de châtaignier.

II.3.3.2.4.3. Fabrication de l'extrait de bois de châtaignier :

II.3.3.2.4.3.1. Introduction :

La fabrication comprend quatre opérations principales :

- Découpage du bois
- Extraction du tannin
- Préconcentration et décantation des bouillons
- Concentration des bouillons

Rappelons que l'on exploite seulement le bois du tronc et des grosses branches. Ces parties de l'arbre sont refendues et découpées en billes de 1.5 à 2 m de longueur, sur les lieux de l'exploitation. C'est donc sous cette forme que se présente la matière première pour la préparation de l'extrait.

II.3.3.2.4.3.2. Découpage du bois :

Le bois est découpé en copeaux taillés perpendiculairement à l'axe longitudinal de la bûche. L'épaisseur des copeaux a une grande influence sur la vitesse de diffusion de l'eau et par conséquent sur la vitesse d'extraction des produits solubles comme le montre le tableau suivant :

Tableau II.1. : Relation entre l'épaisseur des copeaux et la teneur en tannin

Epaisseur des copeaux en mm	18	15	10	5
Tannin extrait en 4 heures (en % de la teneur totale en tannin)	47	50	60	62

En général, l'épaisseur des copeaux est comprise entre 5 et 10 mm.

On utilise pour cette opération une découpeuse à tambour (figure 1). Elle comprend un tambour (A) constitué par deux troncs de cône en acier assemblés par leur petite base. Il porte des lames (B) en acier, inclinées par rapport au rayon du tambour et dépassant celui-ci de l'épaisseur désirée pour les copeaux.

Document II.12. : Découpage du bois

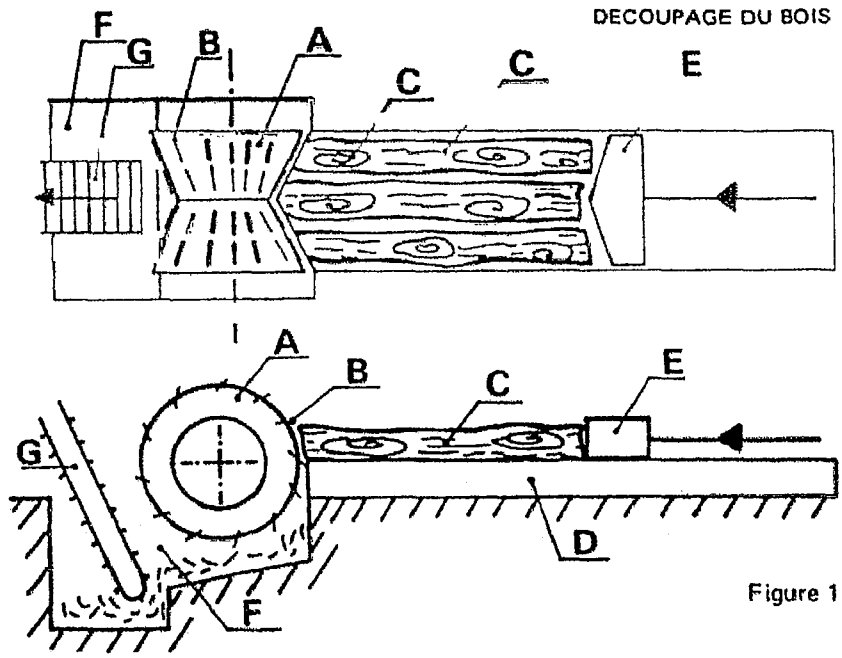


Figure 1

Devant le tambour, on trouve un couloir (D) dans lequel sont placées les bûches à découper (C). Ces bûches sont poussées contre le tambour jusqu'à découpage complet par le poussoir (E). Les copeaux tombent dans une fosse (F) de laquelle ils sont transportés au-dessus de la batterie d'extraction par un élévateur (G).

II.3.3.2.4.3.3. Extraction :

L'extraction est conduite méthodiquement selon le principe du contre-courant de façon à extraire le maximum de tannin et à obtenir des solutions les plus concentrées possibles. Pour cela, les conditions de l'extraction sont telles que le bois le plus épuisé soit en contact avec la solution la moins concentrée et que le bois le plus riche soit en contact avec la solution la plus concentrée.

L'opération est réalisée dans une série d'autoclaves reliées par des tuyauteries permettant de faire circuler les solutions de l'un dans l'autre. L'ensemble constitue la batterie d'extraction.

Document II.13. : Extraction du bois

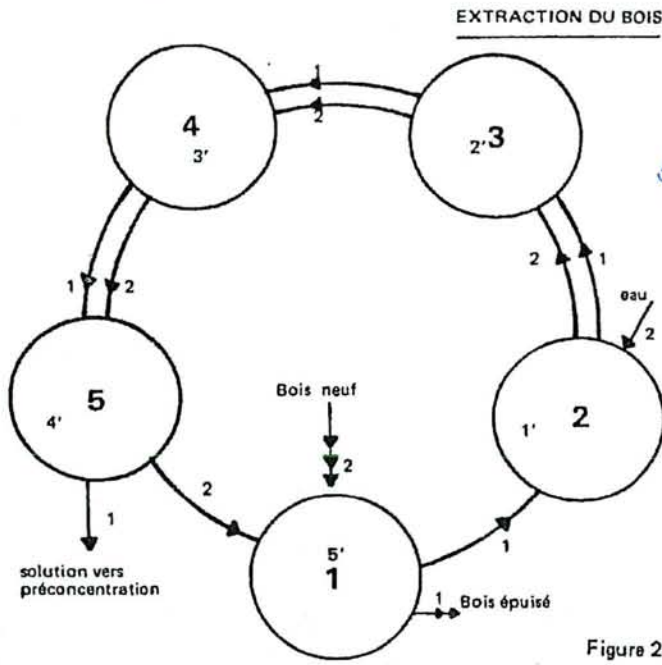


Figure 2

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES
Rue du Jardin Botanique - BP 11
54601 VILLERS-LES-NANCY Cédex

La température varie au cours de l'opération de 110 à 90 °C. Considérons une batterie de 5 autoclaves représentée schématiquement par la figure II.13.
En ordre de marche, l'autoclave n° 5 renferme le bois le plus riche et la solution la plus concentrée. En 4-3-2 se trouve du bois de plus en plus épuisé au contact de solutions de plus en plus diluées. En 1 se trouve le bois le plus épuisé avec la solution la plus diluée.
La circulation des solutions, le déchargement et chargement du bois se font en deux phases :

- Suivant les flèches 1 du schéma, on évacue la solution 5 vers l'opération suivante, à savoir préconcentration et on fait circuler les solutions 4 dans 5
  3 dans 4
  2 dans 3
  1 dans 2

on évacue le bois épuisé de 1.

- Suivant les flèches 2 du schéma, on charge 1 avec du bois neuf. On fait circuler les solutions de 5 dans 1

4 dans 5

3 dans 4

2 dans 3

On envoie de l'eau chaude dans 2. On réchauffe chaque autoclave à une température convenable (110 à 90°C) par injection de vapeur.

Ainsi, pour se rapporter aux positions de départ : 1 est devenu 5' (bois le plus riche au contact de la solution la plus concentrée)

5 est devenu 4'

4 est devenu 3'

3 est devenu 2'

2 est devenu 1' (bois le plus épuisé au contact de la solution la moins concentrée)

Après 1 à 2 heures de contact, on recommence les mêmes mouvements des solutions, déchargement et chargement du bois. En 24 heures, 18 mouvements peuvent être effectués.

II.3.3.2.4.3.4. Préconcentration et décantation :

A la sortie de la batterie d'extraction, la solution récoltée appelée bouillon a une densité de 3° Baumé (Bé) environ ce qui correspond sensiblement à une concentration de 5 à 6 % de matières sèches. La température du bouillon est de 90°C. Cette solution est à peu près limpide. Par refroidissement, cette solution se trouble et laisse déposer des insolubles.

Si on poursuit les opérations, c'est à dire la concentration, on obtiendra un extrait qui, mis en solution par le tanneur, donnera des solutions riches en insolubles ce qui occasionnera quelques difficultés au moment du tannage. Il est donc nécessaire d'éliminer ces insolubles.

L'expérience a montré que la quantité d'insolubles décantables variait avec la concentration et la température en passant par un maximum pour une concentration comprise entre 10 et 12 % et une température entre 15 et 18°C.

Ainsi, pour obtenir l'élimination convenable des insolubles il faut :

- Amener la concentration des bouillons de 5-6 % à 10-12 %
- Refroidir les bouillons ainsi préconcentrés à 15-18°C
- Décanter et éliminer les insolubles formés

La préconcentration se fait au moyen d'appareils semblables à ceux utilisés pour la concentration décrite dans le paragraphe suivant. La solution sortant de la préconcentration a une teneur de 10-12 % de matières sèches et une température de 80-85°C. A partir de là, elle va parcourir le circuit représenté en figure II.14. Il s'agit de refroidir cette solution et de la faire décanter. En même temps, la solution décantée et limpide est réchauffée pour être envoyée à la concentration.

Document II.14. : Décantation

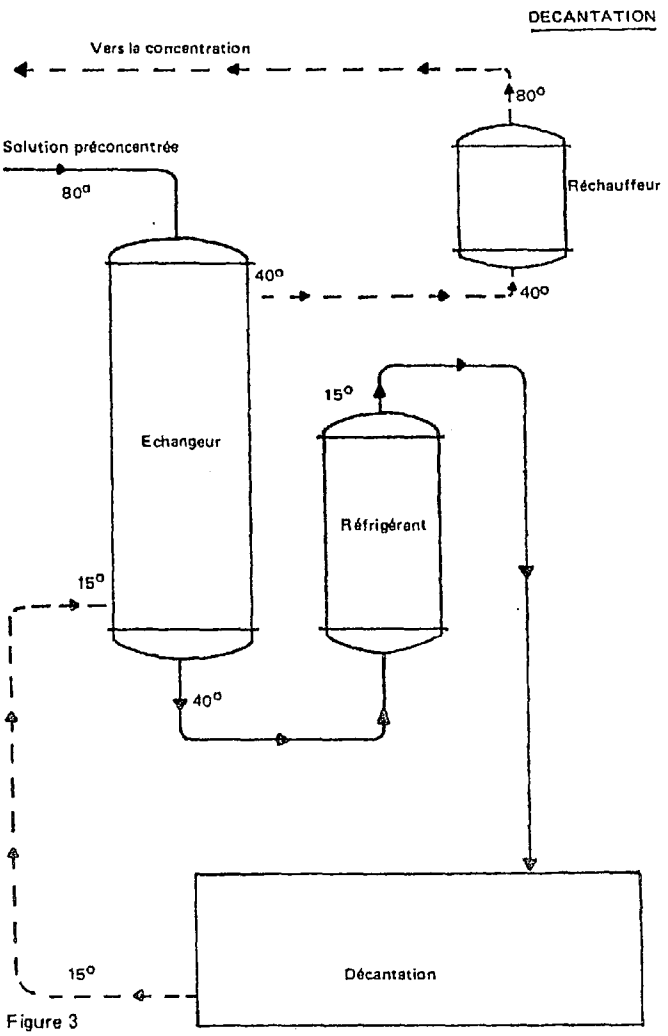


Figure 3

- La solution préconcentrée traverse un échangeur dans lequel elle est refroidie par la solution décantée circulant en sens inverse. Ainsi, la solution préconcentrée se refroidit de 80 à 40°C, inversement la solution décantée se réchauffe de 15 à 40°C
- La solution décantée passe ensuite dans un réchauffeur d'où elle sort à 80-85°C pour être envoyée à la concentration

- La solution préconcentrée traverse ensuite un réfrigérant d'où elle sort vers 15-18°C. Elle est alors envoyée dans des cuves où elle reste au repos 24 heures. Les insolubles tombent au fond sous forme de boue. Lorsque la solution limpide aura été renvoyée dans le circuit, la boue est pompée pour être introduite dans la batterie d'extraction au niveau de l'autoclave renfermant le bois le plus épuisé. Ainsi les insolubles sont retenus par les copeaux, les produits solubles passent dans les bouillons de la batterie d'extraction.

II.3.3.2.4.3.5. Concentration :

II.3.3.2.4.3.5.1. Introduction :

La concentration des solutions consiste à faire évaporer l'eau pour augmenter la teneur en matières sèches de la solution.
Dans une première phase, on atteint une concentration de l'ordre de 50 % de matières sèches (25° Bé). On obtient un extrait liquide. Pendant longtemps, les extraits furent livrés sous cette forme à la tannerie.
Dans une deuxième phase, on passe de l'extrait liquide à l'extrait sec, généralement en poudre, renfermant moins de 10 % d'eau.

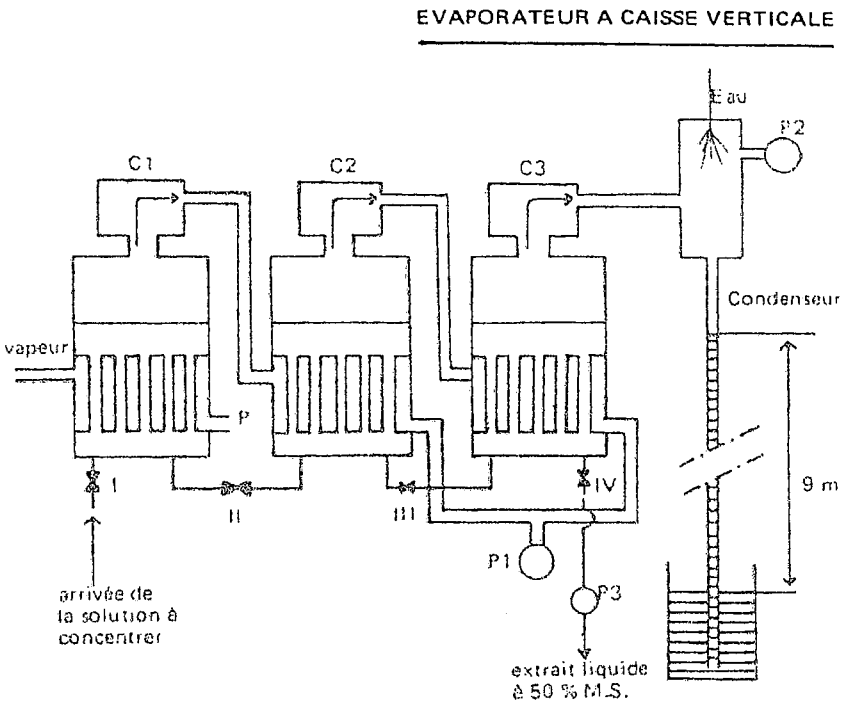
II.3.3.2.4.3.5.2. Obtention de l'extrait liquide :

L'évaporation de l'eau est conduite sous pression réduite et par conséquent à une température relativement basse (inférieure à 100°C) afin d'éviter l'hydrolyse et l'oxydation du tannin. Deux types d'appareils peuvent être utilisés pour cette opération : les évaporateurs à caisse verticale et les évaporateurs Kestner.

- L'évaporateur à caisse verticale est composé essentiellement d'une cuve cylindrique surmonté d'un dôme également cylindrique. Dans la moitié inférieure de la cuve se trouve un faisceau tubulaire dans lequel est envoyée de la vapeur pour chauffer le liquide contenu dans l'appareil. Dans le dôme sont disposés des chicanes (brise mousse) pour empêcher les mousses formées par l'ébullition du liquide d'être entraînées dans le circuit vapeur.

Les appareils sont groupés en série de 3 ou 4. L'ensemble prend le nom de triple effet ou quadruple effet. Pour décrire le principe de fonctionnement de ces appareils, on étudiera le cas triple effet représenté sur la figure II.15.

Document II.15. : Evaporateur à caisse verticale



En ordre de marche, les caisses renferment des solutions de plus en plus concentrées de C1 à C3. Dans cette dernière on obtiendra l'extrait liquide à environ 50 % de matières sèches, soit environ 25° Bé.

Le faisceau tubulaire de C1 est alimenté par de la vapeur basse pression provenant de la source de vapeur de l'usine. En chauffant la solution contenue dans C1, la vapeur se condense et l'eau condensée est évacuée en P dans le circuit général de purge. La solution entre en ébullition, la vapeur formée passe dans le faisceau tubulaire de C2. En chauffant la solution contenue dans C2, la vapeur se condense provoquant une dépression en C1. L'eau condensée dans le faisceau tubulaire de C2 est extraite par la pompe P1. La solution contenue dans C2 entre en ébullition, la vapeur formée passe dans le faisceau tubulaire de C3.En chauffant la solution contenue dans C3, la vapeur se condense provoquant une dépression en C2. L'eau condensée dans le faisceau tubulaire de C3 est extraite par la pompe P1. La solution contenue dans C3 entre en ébullition, la vapeur formée arrive dans le condenseur barométrique où elle se condense provoquant ainsi une dépression en C3. La pompe P2 est une pompe à vide qui maintient la dépression en éliminant les incondensables.

Ainsi s'établit un équilibre des conditions d'ébullition dans chaque appareil qui sont approximativement les suivantes :

Pour C1 : température d'ébullition 84°C, pression 0.56 bar (dépression 333 mm de mercure)

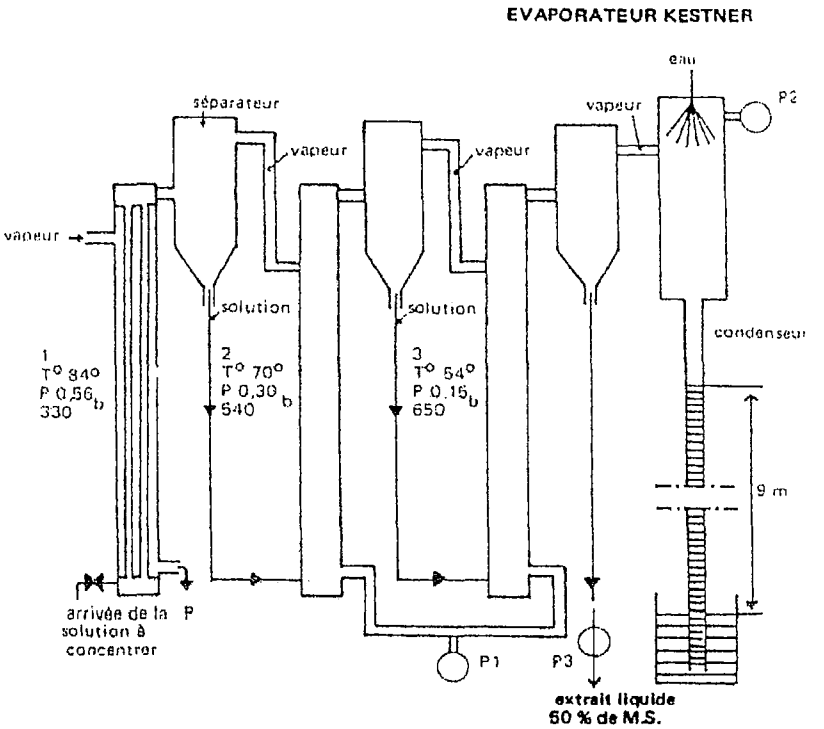
Pour C2 : température d'ébullition 70°C, pression 0.30 bar (dépression 540 mm de mercure)
Pour C3 : température d'ébullition 54°C, pression 0.15 bar (dépression 650 mm de mercure)

La solution à concentrer arrive dans C1 par la vanne I. Elle passe en C2 par la vanne II, en C3 par la vanne III et en IV on extrait la solution concentrée (extrait liquide à 50 % de matières sèches) au moyen d'une pompe P3, car il faut vaincre la dépression qui règne en C3.
Cette circulation se fait en continu, pour cela on règle l'ouverture des vannes I, II, III et IV afin de maintenir le niveau de liquide à peu près constant dans les trois appareils.

- L'évaporateur Kestner est très différent de la caisse verticale et son fonctionnement est basé sur le phénomène d'« ascension » des liquides.

Prenons un tube fermé à la partie inférieure, de faible diamètre et très long, enfermé dans une jaquette chauffante . On remplit ce tube jusqu'au tiers de sa hauteur environ avec la solution à concentrer. En chauffant, le liquide entre en ébullition, la vapeur d'eau formée s'élève à très grande vitesse, elle entraîne le liquide dans un mouvement ascendant, le plaquant en une mince pellicule contre la paroi du tube. Au fur et à mesure de l'ascension contre la paroi chaude, l'eau s'évapore et la solution qui arrive au sommet du tube est beaucoup plus concentrée que la solution de départ. Toute cette action se passe à grande vitesse et le rendement de l'évaporation est très élevé.
Un évaporateur Kestner est constitué d'un faisceau tubulaire de 7 mètres de hauteur enfermé dans une enceinte chauffée. La solution à concentrer est introduite à la base du faisceau. A la partie supérieure du faisceau arrive à grande vitesse la vapeur entraînant la solution concentrée. Pour séparer liquide et vapeur, le mélange passe dans un séparateur tangentiel pourvu à l'intérieur d'une chicane centrifuge. Le liquide est projeté sur la paroi et se rassemble au fond du séparateur, la vapeur s'échappe au centre par la partie supérieure. Ces appareils peuvent être groupés en multiples effets (voir figure 5). L'ensemble fonctionne alors dans les mêmes conditions de température et de pression que les multiples effets à caisses verticales décrits précédemment.

Document II.16. : Evaporateur de type Kestner

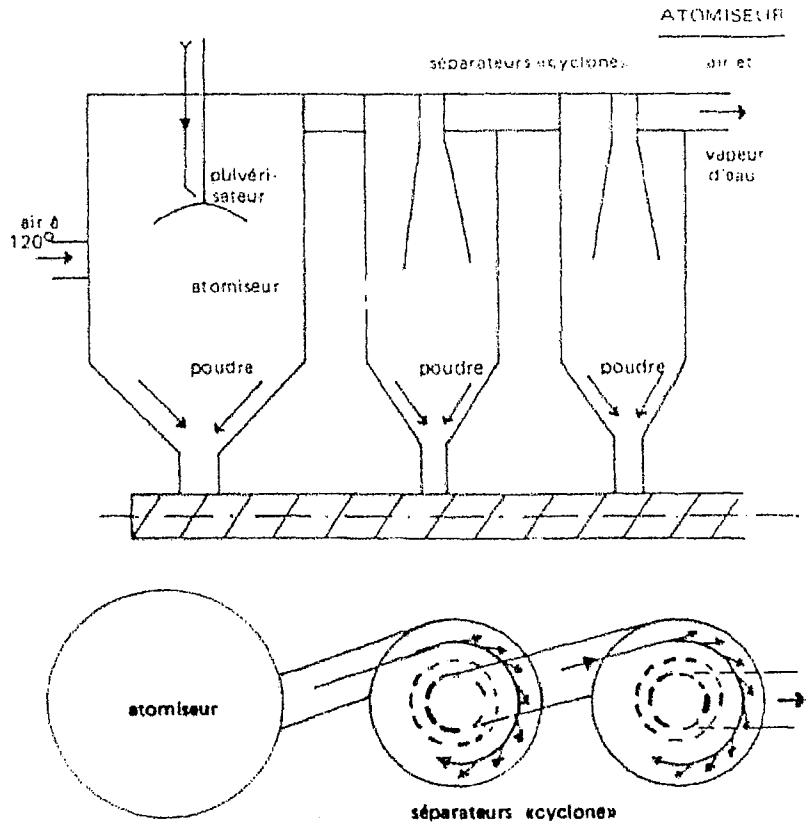


II.3.3.2.4.3.5.3. Obtention de l'extrait solide (poudre) :

Les extraits tannants ne sont que rarement livrés à l'état liquide mais le plus généralement à l'état d'extraits solides en poudre. Il s'agit donc de déshydrater l'extrait liquide obtenu précédemment.

Le moyen le plus répandu aujourd'hui est l'atomiseur. L'opération consiste à pulvériser l'extrait liquide sous forme de très fines gouttelettes (d'un brouillard) dans une enceinte traversée par un courant d'air chaud. L'eau s'évapore presque instantanément et les gouttelettes se transforment en poussière. Il suffit ensuite de séparer ces particules solides de l'air et de la vapeur d'eau.

Document II.17. : Atomiseur



Schématiquement figure II.17., l'installation comprend : une chambre cylindroconique (atomiseur), suivie de deux ou trois séparateurs tangentiels (cyclones). L'ensemble est traversé par un courant d'air chaud à 120°C.

La solution préalablement réchauffée est pulvérisée dans l'atomiseur, généralement par un dispositif mécanique. Les gouttelettes se transforment en particules solides, une petite partie se rassemble au fond de l'atomiseur, la plus grande partie est entraînée par l'air et la vapeur d'eau. Ce mélange passe dans les séparateurs tangentiels, les particules solides projetées contre la paroi tombent au fond des appareils, l'air et la vapeur d'eau s'échappent par la partie centrale vers le séparateur suivant, puis dans l'atmosphère. La poudre est alors évacuée vers l'ensachage.

II.3.3.2.4.4. Fabrication de l'extrait de bois de quebracho :

L'extrait de quebracho est préparé à partir du bois du même arbre. La technique de séparation de l'extrait est sensiblement la même que celle décrite pour l'extrait de châtaignier. Cependant, pour le quebracho, il n'y a pas la phase de décantation.

L'extrait obtenu après évaporation à sec présente une propriété particulière : il n'est pas soluble dans l'eau froide (température ambiante). Il se dissout dans l'eau chaude à 80-100°C et par refroidissement la solution se trouble et après filtration on peut constater que le filtrat ne renferme qu'une faible quantité de tannin. Cet extrait s'appelle extrait de quebracho brut soluble à chaud. Sous cette forme, ce produit est difficilement utilisable dans les méthodes de tannage classiques où l'on opère à température ambiante ou au maximum à 30°C.

Il est donc nécessaire de solubiliser l'extrait brut. C'est en 1897 que Lepetit, Dolfus et Gansser ont breveté un procédé dit de sulfitation permettant d'atteindre ce but. On traite une solution concentrée (50 % de matières sèches) d'extrait de quebracho brut par de l'hydrogénosulfite de sodium (bisulfite de sodium $NaHSO_3$) à chaud sous pression en autoclave. Après ce traitement on obtient un produit parfaitement soluble dans l'eau froide. Après évaporation à sec, on se trouve en présence de l'extrait de quebracho sulfité soluble à froid.

L'extrait de quebracho sulfité est un tannin doux. Il pénètre rapidement dans la peau en tripe, le cuir obtenu n'a pas un indice de tannage élevé, il est souple, de couleur claire. En modérant le traitement de sulfitation, généralement en diminuant la proportion d'hydrogénosulfite de sodium, on n'obtient qu'une solubilisation partielle. On prépare ainsi l'extrait de quebracho mi-soluble dont les solutions, troubles à froid, renferment un fort pourcentage de tannin soluble. Ce genre de produit est utilisé en particulier pour le retannage de certains cuirs au chrome pour lesquels on recherche un effet de remplissage important.

II.3.3.2.4.5. Fabrication de l'extrait de mimosa :

L'extrait de mimosa est préparé à partir de l'écorce de l'arbre. La technique est semblable à celle décrite pour la préparation de l'extrait de bois de châtaignier. Il n'y a pas de phase de décantation proprement dite, le tannin étant soluble à toutes les températures. Comme les autres extraits tannants, les produits commerciaux sont généralement présentés sous forme d'extrait poudre atomisé.

C'est un tannin doux qui pénètre rapidement dans la peau en tripe et s'y fixe en quantité plus importante que ne le fait le quebracho. Le cuir obtenu est de couleur claire, moins rose que celui obtenu avec le quebracho, l'indice de tannage est relativement élevé.

II.3.3.2.5. La mise en œuvre du tannage végétal :

II.3.3.2.5.1. Théorie du tannage végétal :

La première théorie avancée sur le tannage végétal date des années 1950. Elle affirme que les groupes de type peptide du collagène sont liés aux groupes hydroxyles de la structure phénolique du tannin [*Lollar, 1958*]. La nature polyphénolique des tannins de tout type permet la formation d'un réseau d'enchevêtrement par liaisons hydrogène avec les chaînes latérales des fibrilles de collagène qui permet de stabiliser la peau et en ce sens conduit à la formation du cuir. Plus récemment, une autre théorie affirme que les tannins végétaux sont déposés dans les zones interstitielles des fibrilles de collagène [*Haslam, 1997*].
Pour les tannins condensés, le réseau d'enchevêtrement est non seulement formé grâce aux liaisons de type hydrogène mais aussi par la formation de liaisons [*Gustavson, 1966*]. Cette réaction est favorisée à pH élevé et peut s'inscrire dans le cas d'un retannage par exemple. Ceci explique le tannage plus efficace réalisé avec les tannins condensés en comparaison avec les résultats obtenus pour les tannins hydrolysables.

Les molécules de tannin peuvent avoir une masse moléculaire en nombre très étendue allant de 2 à 3000. On remarque que les structures phénoliques simples, du type pyrogallol ou catéchine forment peu de liaisons avec le collagène [*Na, 1988 ; Sparrow et Russell, 1982*] et sont incapables de former un réseau d'enchevêtrement avec les protéines. Réciproquement, des polymères de masse moléculaire en nombre trop élevée ne peuvent pénétrer dans la structure de la peau du fait de l'encombrement spatial de la molécule. C'est ce que l'on définira par les tannins astringents [*Roux, 1955*]. Les tannins les plus astringents sont reconnus comme étant ceux qui forment le plus de liaisons. Néanmoins, avant de fixer les tannins il faut pénétrer dans la structure de la peau d'où l'importance des tannins de faible astringence, à savoir de basse masse moléculaire, qui auront une grande facilité à pénétrer dans la peau. Ce sont d'ailleurs ces derniers qui sont le plus vite consommés dans les bains de liqueurs tannantes.

Ainsi, les capacités de tannage des tannins dépendent en grande partie de la masse moléculaire tandis que la flexibilité de la conformation spatiale du tannin influe sur l'efficacité de tannage [*Tang et al., 1991*].

La fixation des tannins est affectée par le pH. A pH bas, les peaux gonflent et les liaisons peptides du collagène sont rendues plus accessibles aux tannins par rupture du réseau d'enchevêtrement des protéines (les liaisons hydrogènes entre les chaînes du collagène se cassent) et l'élargissement des espaces intramoléculaires. Néanmoins, le pH ne doit pas être trop acide sous peine de provoquer un gonflement acide et de ralentir considérablement la vitesse de pénétration du tannin dans la peau par resserrement des capillaires de la peau. On assiste dans ce cas à un tannage des couches les plus externes de la peau uniquement, le centre restant non tanné. Ainsi le pH optimal de fixation du tannin sera compris entre 3.3 et 3.5. A pH supérieur à 6, l'ionisation des groupes phénoliques du tannin diminue la fixation puisque les liaisons de type hydrogène qui lient le tannin au collagène sont coupées [*Slabbert, 1999*].

II.3.3.2.5.2. Conditions pratiques du tannage végétal :

Comme pour tous les tannins il s'agit d'obtenir un tannage complet et homogène dans toute l'épaisseur du cuir. Il faut donc commencer le tannage dans une solution peu astringente pour réaliser la pénétration et augmenter ensuite progressivement l'astringence de la solution pour fixer le tannin.

Pour cela, il faut considérer les divers facteurs pouvant avoir une influence sur l'astringence des solutions de tannins végétaux. Les nombreuses études faites à ce sujet et les observations faites dans la pratique du tannage végétal permettent de retenir quatre facteurs :

- La concentration en tannin :

  L'astringence d'une solution de tannin végétal augmente avec sa concentration

- Le pH :

  L'astringence d'une solution de tannin végétal augmente lorsque son pH diminue c'est à dire lorsque son acidité augmente. Cette notion est en liaison étroite avec la nature du tannin mis en œuvre. Des tannins comme l'extrait de bois de châtaignier donne des solutions au pH compris entre 3 et 3.3 ou 4.4 dans le cas d'un extrait de châtaignier adouci, l'extrait de mimosa donne des solutions à 4 - 4.8 et l'extrait de quebracho sulfité donne des solutions à pH 5.5-5.8.

- Le rapport Tannins / non Tannins (T / NT) :

  Ce facteur peut avoir une influence dans certaines méthodes de mise en œuvre du tannage végétal. On a constaté dans certains cas qu'une solution ayant un rapport

T/NT faible laisse pénétrer le tannin plus rapidement et que la fixation est faible. On peut donc la considérer comme une solution de faible astringence.

- La température :

  L'élévation de la température des solutions en cours du tannage favorise essentiellement la fixation du tannin. Elle ne semble pas avoir beaucoup d'influence sur la vitesse de pénétration.

  L'influence de la température est bien connue des tanneurs qui constatent toujours un ralentissement pendant la saison froide. On peut dire qu'en dessous de 10°C la progression du tannage est nulle. Ce facteur température peut être avantageusement mis à profit à condition de ne pas dépasser 35°C. En effet, au dessus de cette température, des phénomènes d'hydrolyse et d'oxydation du tannin peuvent se produire et les développements de certains micro-organismes être favorisés.

II.3.3.2.5.3. Les méthodes de tannage végétal :

II.3.3.2.5.3.1. Le tannage lent :

C'est la technique qui fut utilisée depuis les temps les plus reculés jusqu'à l'apparition des extraits tannants. Bien que pratiquement disparue sous sa forme originelle, on peut néanmoins en donner une description générale en la considérant comme une page de l'histoire de la tannerie.

On utilise directement la matière tannante naturelle broyée. La peau venant du travail de rivière est mise en présence d'une suspension dans l'eau de cette matière tannante. En France, il s'agit de l'écorce de chêne broyée appelée « tan ».

La teneur en tannin des solutions est toujours très faible c'est pourquoi le tannage complet des peaux demande de nombreux mois. Dans le cas de gros cuirs (bœuf, vache, taureau), il faut 12 à 18 mois d'où l'appellation de tannage lent.

Le tannage lent s'effectue en trois étapes :

- La basserie :

  Les peaux ont subi auparavant un travail de rivière sans déchaulage. La basserie est constituée d'une série de cuves renfermant des solutions ou « jus » provenant des opérations ultérieures (refaisage fosses) et du lessivage des écorces (fosses à jus) dans

lesquels on ajoute du tan en suspension. Ces jus sont acides (acidité due aux fermentations qui se développent dans les cuves de refaisage et les fosses) et renferment peu de tannin.
Les peaux non déchaulées venant du travail de rivière sont immergées dans ces jus. Elles y séjournent 35 à 40 jours. Il se produit essentiellement le déchaulage et un début de tannage. Les peaux sortant de la basserie sont en effet déchaulées et colorées en surface par le tannin.

- Le refaisage :

  On dispose des cuves ou fosses, généralement cylindriques et enterrées dans le sol. Les peaux venant de la basserie sont disposées une par une à plat dans cette cuve, en intercalant entre chacune un peu de tan. Au fur et à mesure on ajoute du jus provenant du lessivage des écorces. Ainsi les peaux baignent dans une suspension de tan plus riche que celle de la basserie. Après deux mois de séjour, les fosses sont vidées et on fait un second refaisage dans les mêmes conditions. La durée totale est de 4 mois et la quantité de tan utilisé pour chaque refaisage est de l'ordre de 60 kg pour 100 kg de peau. Sortant du refaisage, les cuirs sont traversés par le tannin mais la quantité fixée est faible.

- Les fosses :

  Venant du refaisage, les cuirs sont couchés en fosses. On dispose de cuves semblables à celle du refaisage. Les cuirs sont disposés à plat un par un dans la cuve. On intercale du tan entre chacun en tassant l'ensemble cuir et tan. On abreuve la fosse avec du jus provenant du lessivage des écorces. On laisse ainsi trois mois puis on refait un ou deux couchages en fosse dans les mêmes conditions. La durée totale du séjour sera de six à neuf mois et pour chaque couchage on utilise 125 kg de tan pour 100 kg de peau. Au cours de ces opérations, le tannin se fixe et à la sortie on obtient un indice de tannage de l'ordre de 60. Les cuirs sortant des fosses sont nettoyés en surface par brossage et ils sont suspendus à l'air pour le séchage. Après séchage on obtient le cuir en croûte à partir duquel on prépare diverses catégories de produits finis.

Il est bien évident qu'une telle méthode ne peut plus s'accommoder des contraintes économiques modernes. Actuellement, elle est encore pratiquée au Maroc (voir document II.17.). Aussi, depuis longtemps déjà, on a cherché à accélérer le tannage. Pour cela, on a essentiellement enrichi les solutions de la basserie, des refaisages et des fosses avec des extraits tannants. Plus tard, on a combiné la basserie du tannage rapide (voir paragraphe suivant) avec un séjour en fosse ultérieur. On a appelé cette combinaison tannage moyen, qui est encore employé aujourd'hui dans quelques tanneries.

Document II.17. : Tannage lent tel qu'il est encore pratiqué au Maroc



II.3.3.2.5.3.2. Le tannage rapide :

L'appellation tannage rapide est toute relative car l'opération dure encore 30 jours environ mais ceci représente une accélération considérable par rapport aux deux méthodes de tannage lent et moyen.

Dans cette méthode, on s'efforce de réunir tous les éléments permettant de réduire le plus possible la durée du tannage tout en obtenant une fixation maximum du tannin. Le travail s'effectue en deux phases :

II.3.3.2.5.3.2.1. La basserie :

II.3.3.2.5.3.2.1.1. Introduction :

Matériellement, la basserie est un train de cuves parallélépipèdiques, en maçonnerie, partiellement enterrées dans le sol. Ces cuves communiquent entrent elles afin de permettre une circulation des solutions de l'une à l'autre. Elles renferment des solutions ou jus tannants

dans lesquels on suspend la peau en tripe qui en progressant de cuve en cuve sera transformée en cuir.

La basserie assure deux fonctions :

D'une part elle doit permettre le tannage complet de la peau en tripe. Les cuirs sortant de la basserie doivent être complètement traversés par le tannin et avoir un indice de tannage élevé. C'est donc la basserie qui doit assurer l'essentiel du tannage. Le tannage au foulon ultérieur n'apportera qu'un complément de tannage.

D'autre part, elle doit assurer l'utilisation rationnelle et complète du tannin mis en œuvre, par un épuisement méthodique des solutions.

Pour arriver à ces résultats, on exploite judicieusement les différents facteurs ayant une influence sur l'astringence des solutions des tannins végétaux exposés précédemment.

II.3.3.2.5.3.2.1.2. Composition des solutions de basserie :

Pour faciliter le raisonnement, on prendra le cas d'une basserie comportant 8 cuves. L'astringence doit croître de la première cuve dans laquelle entre la peau en tripe à la huitième d'où sortira le cuir.

- **Concentration en tannin :**

La concentration étant liée à l'astringence des tannins, le tannage commencera à faible concentration en tannin et se poursuivra dans des solutions de plus en plus concentrées, globalement de 1° Baumé (Bé) pour la première cuve (solution à 6 g / L de tannin) à 8° Bé pour la huitième cuve (solution à 100 g / L).

- **pH :**

Le tannage commencera à pH 5 - 5.5 dans la première cuve pour finir à 3.5 – 4 dans la huitième cuve. La basserie est alimentée avec la solution du foulon elle-même, préparée avec un mélange d'extrait tel qu'il corresponde aux caractéristiques de la huitième cuve. Ces mélanges sont variables, par exemple :

50 % de châtaignier ordinaire – 50 % de quebracho sulfité

50 % de châtaignier ordinaire – 50 % de mimosa

50 % de châtaignier ordinaire – 25 % de quebracho sulfité – 25 % de mimosa.

La progression du pH dans les diverses solutions de la basserie s'établit naturellement. En effet, la peau en tripe arrive dans la basserie à pH 7.5-8. Elle neutralise progressivement les solutions au fur et à mesure de sa progression dans la basserie.

- **Rapport tannins / non tannins :**

Il faut s'efforcer de maintenir un rapport T/NT relativement élevé dans les dernières cuves de la basserie pour ne pas ralentir la fixation du tannin. Pour les premières cuves, on admet que le rapport T/NT ne doit pas être inférieur à 1/3.

- **Température :**

L'élévation de température favorise également certains phénomènes défavorables tel que l'oxydation- polymérisation du tannin. Les solutions prennent une couleur plus foncée qui se transmet au cuir. Le développement des moisissures et autres micro-organismes est aussi favorisé par une élévation de température. Ces phénomènes sont plus marqués dans les jus à faible concentration que dans les jus plus concentrés. C'est pourquoi il est recommandé de maintenir vers 18°C les quatre premières cuves et de chauffer les dernières cuves vers 30-32°C.

Le tableau II.2. suivant montre les caractéristiques des différentes cuves constituant la basserie.

Tableau II.2 : Récapitulatif des caractéristiques des différentes cuves de basserie

N° cuve	1	2	3	4	5	6	7	8
° Baumé	1-1.5	2-2.3	3	4	5	6	7	8
Concentration équivalente en Tannin T (g/L)	6	8	20	40	51	66	80	100
Concentration en Non Tannin NT (g/L)	20	25	30	34	41	43	44	45
Rapport T/NT	0.3	0.32	0.66	1.18	1.24	1.53	1.82	2.22
pH	5.7	5.3	5	4.7	4.5	4.3	4.3	4-3.8
Température (°C)	18	18	18	18	30	30	30	30

II.3.3.2.5.3.2.1.3. Mouvement de basserie :

Pour obtenir un tannage convenable, la durée de passage des cuirs dans la basserie doit être comprise entre 24 et 30 jours. Ainsi, dans l'exemple choisi, les cuirs resteront 3 à 4 jours dans chaque cuve.

Le principe de fonctionnement est le suivant. Les cuirs vont passer successivement dans chaque solution depuis la moins astringente, cuve 1, jusqu'à la plus astringente, cuve 8. Au fur et à mesure du passage des cuirs, les solutions s'appauvrissent en tannin qui est absorbé par les cuirs. Il est nécessaire de les renforcer pour les ramener aux caractéristiques initiales. Pour cela, on pourrait ajouter de l'extrait approprié dans chaque cuve. Mais dans ces conditions, la peau fixant sélectivement le tannin, la concentration en non tannins augmenterait et le rapport T/NT diminuerait ce qui serait néfaste pour la fixation du tannin.

Le renforcement se fera par circulation des solutions les plus concentrées, c'est à dire en sens inverse des cuirs. On renforce donc la solution moins concentrée par la suivante immédiate plus concentrée.

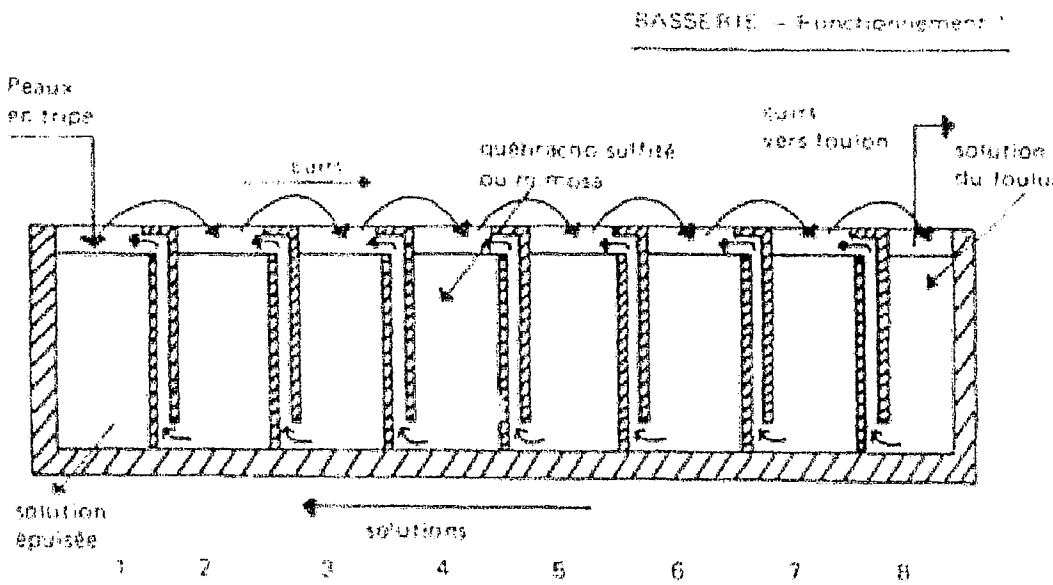
Considérons la basserie de 8 cuves en ordre de marche. Les cuves renferment des solutions dont les caractéristiques sont conformes au tableau II.2. Dans la cuve 1 se trouvent les cuirs les moins tannés, dans la cuve 8 les cuirs complètement tannés après avoir traversé toute la basserie.

II.3.3.2.5.3.2.1.4. Mouvement des cuirs :

On dispose de deux méthodes :

- Les cuirs et les solutions circulent : les cuirs de la cuve 8 sont sortis et envoyés vers le foulon de tannage tandis que les autres cuirs circulent vers le numéro de cuve immédiatement supérieur. Dans la cuve 1, on place les peaux en tripe venant du travail de rivière. Une partie (entre la moitié et le tiers) de la solution de la cuve 1 est évacuée à l'égout. On ajoute une petite quantité d'extrait de quebracho sulfité ou de mimosa à 5° Bé dans la cuve 4 et une solution à 9° Bé dans la cuve 8 provenant de la solution du foulon. Le niveau s'élève dans la cuve 8 ce qui provoque l'écoulement des solutions de cuve en cuve, par les cheminées, vers la cuve 1 de manière à rétablir les niveaux initiaux des solutions dans les cuves. On laisse ensuite 3 ou 4 jours puis on recommence les mêmes opérations.

Document II.18. : Basserie, les cuirs et les solutions circulent



- Seules les solutions se déplacent :

Il faut disposer d'une cuve auxiliaire A et relier la cuve 1 à la cuve 8 par une canalisation permettant le passage de la solution 1 à 8. Toujours suivant le même principe, les cuirs de la cuve 8 sont sortis et envoyés vers le tannage au foulon. On évacue à l'égout un tiers de la solution de la cuve 1 et on envoie le reste dans la cuve auxiliaire A. La cuve 1 est donc complètement vide. On envoie également un tiers du volume de la solution de la cuve 2 dans la cuve A. On envoie alors le contenu de A dans la cuve 8. Les solutions circulent vers 1. Dans la cuve 7, on ajoute un volume suffisant de solution du foulon pour compléter le niveau des cuves. Ainsi, la cuve 8 contient maintenant la solution la moins concentrée (1') dans laquelle on place la peau en tripe venant du travail de rivière. Après 3 ou 4 jours, on recommencera la même opération. Ce principe sera appliqué jusqu'à la fin du tannage.

II.3.3.2.5.3.2.1.5. Contrôle de fonctionnement de la basserie :

Pour maintenir la basserie en bon état de fonctionnement, il est nécessaire de contrôler les solutions et les cuirs.

- Contrôle des solutions :

A chaque mouvement de basserie, on fera des contrôles simples, on vérifiera le degré Baumé et le pH des solutions et on fera des corrections nécessaires pour amener les solutions le plus près possible des caractéristiques données dans le tableau II.2.
Ces deux mesures ne sont pas suffisantes. C'est pourquoi périodiquement, tous les deux mois par exemple, il faut faire l'analyse tannique complète de toutes les solutions et corriger si nécessaire leur composition.

- Contrôle des cuirs :

A chaque mouvement de basserie, on fera une coupe dans un cuir de chaque cuve pour vérifier la pénétration du tannin. Les cuirs doivent être traversés à la sortie de la cuve 5. Si on constate un retard de pénétration, il y a lieu de faire l'analyse tannique des solutions pour rétablir la situation.

- Les moisissures :

Lorsque les solutions ne sont pas agitées pendant plusieurs jours (variables en fonction de la température), la surface liquide très brillante devient mate. Elle se couvre d'un voile très léger qui, avec le temps, devient plus épais, avec une surface plus ou moins tourmentée et de couleur jaune verdâtre ou noire. Ce sont des moisissures qui se développent ainsi à la surface des solutions de la basserie, plus facilement sur les solutions faibles, et se nourrissent de sucres, sels minéraux et tannin. Ces organismes sont aérobies et par conséquent ne se développent qu'en surface. Si on agite la solution pour les immerger, on stoppe leur développement. Ces moisissures d'espèces diverses ne perturbent pas l'ensemble des solutions. Par contre, elles se développeront aussi sur les cuirs qui sont obligatoirement ensemencées en sortant des cuves, par les spores entraînés avec eux. Les moisissures se développant sur les cuirs humides laissent après leur élimination des taches ou des marbrures sur la surface des cuirs secs. Ces défauts peuvent déprécier assez fortement les cuirs finis ou créer des difficultés pour le finissage du cuir. Il est donc indispensable de lutter contre le développement de ces moisissures, en prenant la précaution d'agiter régulièrement les solutions ou en additionnant des produits anticryptogamiques aux solutions.

- Les boues :

Au cours de leur utilisation les solutions de la basserie s'enrichissent en insolubles qui se déposent sur les cuirs et au fond des cuves et constituent les boues de basserie. Ces insolubles se forment vraisemblablement par oxydation et polymérisation de certaines molécules de

tannin. Ces boues sont gênantes car elles se déposent irrégulièrement à la surface des cuirs, s'y incrustent plus ou moins profondément, formant des marbrures difficiles à faire disparaître par la suite. D'autre part ce dépôt gêne la pénétration du tannin.
Il faut de temps en temps laisser décanter les solutions, retirer la partie limpide, évacuer les boues, nettoyer les cuves. Dans une certaine mesure, on peut limiter ou ralentir la formation des insolubles en ajoutant au mélange 10 % de tannin synthétique approprié. Ce genre de tannin éclaircit la couleur du cuir ce qui ne peut être qu'un avantage.

II.3.3.2.5.3.2.2. Le foulon :

Les cuirs sortant de la basserie sont tannés mais pas toujours de façon très homogène. D'autre part, ayant séjourné près de 30 jours immobiles dans les cuves, les cuirs sont rigides et plus ou moins couverts de boues.
Le passage dans un foulon a pour but d'homogénéiser et de compléter le tannage, d'assouplir et de nettoyer les cuirs. L'opération s'effectue dans un foulon renfermant une solution de tannin à 10-12° Bé (120-140 g / L de tannin). Cette solution est préparée à partir d'un mélange d'extraits comme ceux déjà cités auparavant, à savoir :
50 % de châtaignier ordinaire – 50 % de quebracho sulfité
50 % de châtaignier ordinaire – 50 % de mimosa
50 % de châtaignier ordinaire – 25 % de quebracho sulfité – 25 % de mimosa.

Il faut au moins 300 litres de solution pour l'équivalent de 100 kg de peau en tripe. L'opération dure 2 à 3 jours. Le foulon ne tourne que par intermittence, quinze minutes par heure par exemple. Le foulon tourne lentement, 5 à 6 tours par minute.

Au cours de l'opération de tannage au foulon, il peut se produire différents accidents :

- Le bas de fleur est l'usure de la fleur par frottement des cuirs les uns contre les autres et contre les parois du foulon. Pour éviter ceci, il faut veiller à avoir un rapport volume de bain / masse de cuir suffisamment élevé, que la vitesse du foulon ne soit pas supérieure à 5-6 tours par minute et que la durée des rotations ne soit pas trop longue.
- Le pli ou barre de foulon se produit lorsque le cuir se replie et reste plié pendant toute la durée de l'opération. Le pli ainsi formé ne s'élimine que très partiellement au cours des opérations de corroyage - finissage. On peut éviter dans une certaine mesure ce défaut en équipant le foulon d'un inverseur de sens de rotation.

A la fin de l'opération, les cuirs sont sortis du foulon, mis en pile à plat et recouverts de toiles imperméables pour éviter une dessiccation prématurée et une oxydation conduisant à un noircissement prononcé des surfaces et bordage des cuirs. Il n'est pas possible de faire sécher en croûte ces cuirs de tannage rapide, sous risque d'obtenir un cuir de couleur très foncée et cassant très facilement lorsque le cuir est plié. En effet après le tannage au foulon, le cuir est imprégné d'une solution riche en matières solubles et lorsque le cuir commence à sécher, cette solution contenue à l'intérieur migre par capillarité vers ces surfaces, où elle se concentre et à la fin y dépose son extrait sec.
C'est la raison pour laquelle il est nécessaire de faire subir au cuir un traitement, le retannage, avant les opérations de corroyage – finissage pour éliminer l'excès de tannin non fixé ou pour fixer à l'intérieur du cuir ce même tannin afin de l'empêcher de migrer vers les surfaces.

II.3.3.2.5.3.3. Le tannage ultra rapide :

II.3.3.2.5.3.3.1. Introduction :

Le tannage rapide décrit précédemment reste malgré son appellation un procédé relativement lent. Depuis longtemps, on a cherché à accélérer encore plus le tannage végétal pour diminuer les stocks en cours de fabrication et tendre vers une méthode compatible avec les nécessités économiques. Il nécessite environ une dizaine de jours de travail contre quelques 30 jours dans le cas du tannage rapide.
Dans le processus de tannage végétal, l'expérience a montré que c'était le phénomène de déshydratation homogène de la peau en profondeur qui était le plus lent et qui ralentissait la pénétration et la fixation du tannin. Si l'on peut modifier préalablement l'état de la peau en tripe, on doit obtenir une accélération de la pénétration et de la fixation des tannins végétaux.
Le problème a été en partie résolu par un prétannage au moyen d'autres matières tannantes, qui, à l'inverse des tannins végétaux, ont tendance à déshydrater et à tanner rapidement la peau dans toute son épaisseur. Divers produits ont été préconisés : formaldéhyde, sulfate de chrome, polyphosphates et tannins synthétiques tout particulièrement.
Dans ce contexte, on ne peut plus parler de tannage végétal pur mais de tannage mixte. Si la pénétration et la fixation du tannin sont fortement accélérées par un prétannage et un tannage végétal en bain concentré, le travail de rivière (pelanage et déchaulage en particuler) a aussi une grande influence sur ces deux phénomènes.

II.3.3.2.5.3.3.2. Pelanage :

Pour la préparation des peaux au tannage ultra rapide, le pratique de rivière est également pratiqué au foulon mais après le pelain chaux – sulfure de 24 heures prévu pour le tannage rapide, on passe les peaux dans un pelain de chaux pure où elles séjournent 24 ou 48 heures. En effet, en prolongeant le pelanage, c'est à dire en accentuant l'hydrolyse des fibres dermiques, on facilite la pénétration et la fixation du tannin au moment du tannage.

II.3.3.2.5.3.3.3. Déchaulage :

En tannage rapide, on pratique le déchaulage de façon à amener la peau vers pH 7.5 pour faciliter le prétannage. Dans le cas du tannage ultra rapide, on amène la peau en tripe le plus près possible du pH 5 de façon à libérer complètement les fonctions actives du collagène. Pour éviter le danger de passer dans la zone de gonflement acide, on opère avec des produits acides qui seront fortement tamponnés par les sels formés. On utilise des produits voisins des tannins synthétiques dits acides non gonflants dont on règle l'efficacité avec du métabisulfite de sodium et de l'acide acétique.

II.3.3.2.5.3.3.4. Prétannage :

Les tannins synthétiques, appelés syntans, sont les produits issus de réactions de polymérisation de molécules de type phénolique avec le formaldéhyde en particulier. On pratique en général une sulfonation pour permettre une meilleure solubilité à l'eau mais la présence des groupes $-SO_3H$ a une influence acide sur les groupes hydroxyles des anneaux phénoliques et affaiblit en ce sens l'affinité du syntan pour le collagène [*Baiocchi et al., 1989*].Ces tannins sont souvent utilisés en prétannage avant le tannage proprement dit.

Parmi tous les tannins synthétiques, il faut choisir les moins astringents pour obtenir une pénétration rapide, homogène dans l'épaisseur de la peau. Il n'est pas nécessaire d'obtenir une forte fixation mais il suffit d'arriver à une déshydratation et séparation des fibres dermiques afin de créer le chemin de pénétration pour les tannins végétaux.

II.3.3.2.5.3.3.5. Tannage végétal :

On réalise différents mélanges d'extraits en fonction du type de cuir que l'on souhaite obtenir. Dans tous les cas, il n'est pas envisageable, techniquement ou économiquement, de doubler ou tripler la durée du tannage pour obtenir un cuir plus lourd. Il est préférable, si cela est nécessaire, de compléter le tannage ultérieurement. On utilise généralement 30 kg de mélange d'extraits pour 100 kg de peau en tripe. En ce qui concerne l'épuisement du bain de tannage, on utilise 90-95 % du tannin mis en œuvre. Il faut noter également l'absorption sélective du tannin. Ainsi, le rapport T / NT du mélange d'extraits au départ de 3 diminue jusqu'à 0.75 pour le bain résiduaire de fin de tannage.

II.3.3.2.5.3.4. Le tannage végétal des petites peaux :

Pour les petites peaux, généralement moutons et chèvres, le tannage est plus rapide, 4 à 5 jours. Comme dans le cas du tannage ultra rapide, les peaux subissent un travail de pelanage important et globalement le procédé de fabrication se rapproche de la méthode de tannage ultra rapide.

II.3.3.2.5.4. Propriétés du cuir obtenu par tannage végétal :

Le cuir de tannage végétal est différent du cuir au chrome. Il est moins souple, moins élastique. Placé dans l'eau chaude, il ne résiste pas à une température supérieure à 70-75°C. Dans l'eau froide, il perd une grande quantité de tannin non fixé ; à sec, il se détériore très profondément vers 100-110°C.

II.3.3.3. Tannage au chrome :

II.3.3.3.1. Historique :

Le tannage au chrome est une méthode relativement récente, son application industrielle datant de la fin du siècle dernier entre 1893 et 1900.
Cependant, dès 1858, Knapp avait mis en évidence les propriétés tannantes des sels basiques de chrome. Il a donc fallu près de 40 années de recherches effectuées par de nombreux

chimistes pour arriver à la mise au point de méthodes suffisamment fiables pour être appliquées industriellement.

L'introduction du tannage au chrome a provoqué une véritable mutation technique de la tannerie – mégisserie. Jusqu'au début du siècle dernier, la tannerie peut être considérée comme artisanale avec opérations essentiellement manuelles et procédés empiriques. Le tannage au chrome l'a transformée en une véritable industrie nécessitant une organisation stricte du travail, des moyens techniques importants et un encadrement de formation scientifique élevée.

Le cuir obtenu par ce mode de tannage est aussi à cette époque un matériau nouveau, avec des propriétés particulières permettant la fabrication d'une infinie variété d'articles impossibles à préparer à partir du cuir obtenu par tannage végétal presque exclusivement utilisé jusqu'ici. Ces possibilités font qu'aujourd'hui, le tannage au chrome est devenu la méthode de tannage la plus employée, remplaçant ainsi le tannage végétal dans la plupart de ses applications.

Le tannage au chrome consiste à fixer sur les fibres dermiques un sel basique de chrome et plus spécialement un sulfate basique de chrome.

Pour atteindre ce résultat, il existe deux possibilités : le tannage à deux bains et le tannage à un bain.

Le tannage à deux bains a été la première méthode employée industriellement. Elle consiste à préparer un sulfate basique sur les fibres de la peau en tripe. Dans un premier bain, on fixe de l'anhydride chromique CrO_3 que l'on réduit dans un deuxième bain à l'état de sulfate chromique.

Cette méthode, longue et délicate, est pratiquement abandonnée aujourd'hui au profit du tannage à un bain. Dans cette méthode, on traite la peau en tripe directement par une solution de sulfate basique de chrome.

L'étude du tannage au chrome et plus particulièrement du tannage au chrome à un bain a retenu l'attention de nombreux chercheurs. Leurs travaux font ressortir la complexité des phénomènes qui se produisent dans les solutions de sels chromiques et lors du traitement de la peau en tripe par ces solutions. La connaissance plus ou moins complète de ces phénomènes a permis d'établir les conditions techniques fiables de mise en œuvre du tannage au chrome à un bain tel qu'il est pratiqué aujourd'hui. C'est pourquoi il semble nécessaire de préciser les notions de chimie des sels de chrome utilisés en tannerie, avant d'aborder le tannage proprement dit.

II.3.3.3.2. Chimie des sels de chrome utilisés en tannerie :

II.3.3.3.2.1. Présentation de l'élément chimique chrome :

Le chrome Cr de masse molaire 52 g/mol possède quatre valences différentes : 2, 3, 6 et 8. On le trouve sous différentes formes oxygénées :

CrO_2 : oxyde chromeux, dans lequel le chrome est divalent et auquel correspondent les sels chromeux.
Cr_2O_3 : oxyde chromique, dans lequel le chrome est trivalent et auquel correspondent les sels chromiques :sulfate $Cr_2 (SO_4)_3$ et chlorure Cr Cl_3.
CrO_3 : anhydride chromique, dans lequel le chrome est hexavalent et auquel correspondent les chromates et bichromates.
CrO_4 : anhydride perchromique, dans lequel le chrome est octavalent et auquel correspondent les composés peroxygénés, les perchromates.

Les sels chromeux, très instables, s'oxydent très facilement pour donner les sels chromiques correspondant à Cr_2O_3.
Les perchromates également instables se réduisent facilement en milieu légèrement acide directement en sels chromiques (Cr_2O_3) sans passer par le stade chromate ou bichromate (CrO_3). L'apparition fugace de ces perchromates se produit parfois lors du dosage du chrome dans les solutions de sels de chrome.
Pratiquement, il reste à considérer les dérivés de l'anhydride CrO_3 et ceux de l'oxyde Cr_2O_3.

II.5.3.3.2.2. L'anhydride chromique :

CrO_3 cristallise en aiguilles rouge-orangé. La solution peut renfermer deux acides :

- Acide chromique :

$$CrO_3 + H_2O \longrightarrow H_2CrO_4 \quad (1)$$

- Acide bichromique :

$$2\ CrO_3 + H_2O \longrightarrow H_2Cr_2O_7 \quad (2)$$

Ces produits n'ont jamais été isolés mais on connaît leurs sels :

Les chromates alcalins $Na_2\ CrO_4 - K_2\ Cr\ O_4$

Les bichromates alcalins $Na_2\ Cr_2\ O_7 - K_2\ Cr_2\ O_7$

Il faut noter que seuls les sels alcalins sont solubles dans l'eau, les autres sont insolubles. On peut passer du chromate au bichromate par action d'un acide fort :

$$2\ Na_2\ CrO_4 + H_2SO_4 \longrightarrow Na_2\ Cr_2O_7 + Na_2SO_4 + H_2O \quad (3)$$

Les produits intéressants pour la tannerie sont les bichromates.

Le bichromate de sodium cristallise avec 2 H_2O, il est orangé : $Na_2\ Cr_2\ O_7\ ,\ 2\ H_2O$

Ces cristaux absorbent facilement l'humidité, ils sont déliquescents.

Le bichromate de potassium cristallise sans eau, il est aussi orangé : $K_2\ Cr_2\ O_7$

Contrairement au bichromate de sodium, il n'absorbe pas l'humidité ; il est donc plus facile à conserver.

Leur masse molaire est peu différente, 298 g/mol pour le bichromate de sodium cristallisé contre 294 g/mol pour le bichromate de potassium et par conséquent leur teneur en chrome est sensiblement la même : 34.9 % pour le bichromate de sodium cristallisé contre 35.4 % pour le bichromate de potassium. Le bichromate de sodium est plus utilisé, parce qu'il est plus facile à préparer et moins cher.

Le bichromate de sodium en milieu acide est un oxydant énergique et au cours de ces réactions se transforme en sel de chrome trivalent c'est à dire correspondant à Cr_2O_3.

En opérant en milieu sulfurique, on arrive au sulfate de chrome suivant l'équation ci-après dans laquelle R est un réducteur divalent.

$$Na_2\ Cr_2O_7 + 4\ H_2SO_4 + 3\ R \longrightarrow Cr_2(SO_4)_3 + Na_2SO_4 + 3\ RO + 4\ H_2O \quad (4)$$

Cette réaction est importante car c'est un moyen de préparer les solutions ou les sels de chrome utilisés pour le tannage à un bain.

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES
Rue du Jardin Botanique - BP 11
54601 VILLERS-LES-NANCY Cédex

II.3.3.3.2.3. Les sels chromiques :

II.3.3.3.2.3.1. Introduction :

Ce sont les sels correspondant à l'oxyde Cr_2O_3 dans lequel le chrome est trivalent. Les deux sels importants sont le chlorure et surtout le sulfate.
Le comportement des solutions de sels chromiques est très particulier et leurs propriétés, principalement leur action tannante, ne peuvent être expliquées sans appliquer à leur cas la théorie de Werner des sels complexes. Tous les résultats des travaux de recherche dans ce domaine font appel à cette théorie.

II.3.3.3.2.3.2. Théorie de Werner :

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

- un cation qui est un ion complexe contenant le chrome et pouvant contenir en même temps un ou plusieurs radicaux acides (Cl, SO_4) dissimulés à leurs réactifs.
- Un ou plusieurs anions constitués par des radicaux acides décelables par leurs réactifs.

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

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

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

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

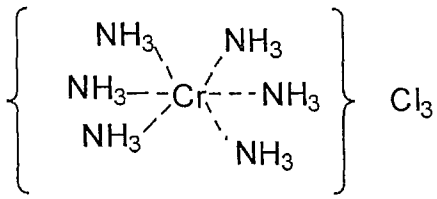
- Les valences secondaires au nombre de 6 par atome de chrome présentent le caractère particulier de pouvoir être saturées soit par des radicaux tels que Cl, SO_4, OH soit par des molécules entières H_2O, NH_3, cette saturation ne pouvant s'effectuer qu'à l'intérieur des crochets (valences intérieures du complexe).

Les différents constituants atomes, radicaux, molécules possèdent donc aussi des valences secondaires. Ainsi, l'atome de chlore possède à côté de son électrovalence, une valence

secondaire, il en est de même pour le radical OH. Le radical SO_4 et tous les autres bivalents possèdent deux valences principales et deux valences secondaires. Par contre, les molécules telles que H_2O, NH_3, dépourvues de valences principales, ne possèdent qu'une valence secondaire.

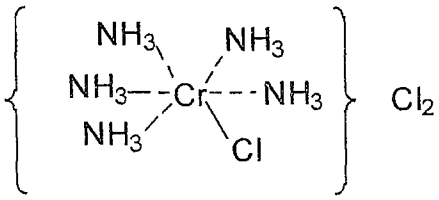
Conventionnellement, dans les formules développées, on représente les valences principales par un trait continu et les valences secondaires par un trait en pointillé.

A titre d'exemple, en traitant du chlorure anhydre par de l'ammoniaque , on obtient un sel jaune soluble dans l'eau. Suivant les conditions de préparation et de dissolution, on constate les phénomènes différents. Le dosage du chlore au moyen du nitrate d'argent met en évidence trois atomes de chlore pour un de chrome. Ce sel est représenté par la formule suivante :

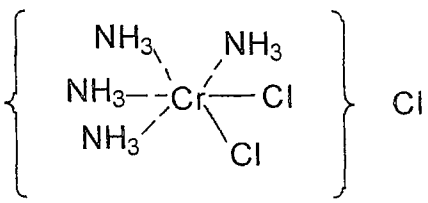


(5)

Dans d'autres cas, ce même dosage met en évidence moins de chlore, ce qui indique qu'une certaine quantité de chlore est entrée dans le complexe. La formule de ces sels est par exemple :

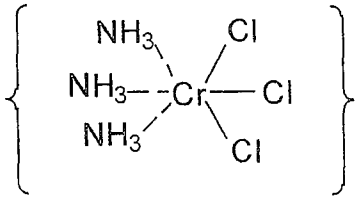


(6)



(7)

Voire même une formule non dissociée :



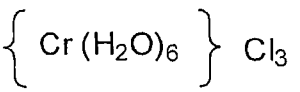
(8)

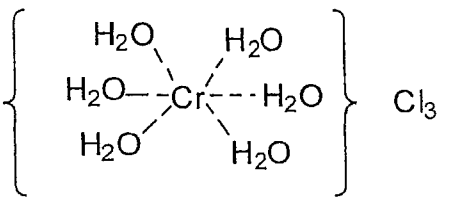
II.3.3.3.2.3.3. Le chlorure chromique :

II.3.3.3.2.3.3.1. Introduction :

Le chlorure chromique se présente sous forme de cristaux vert foncé de formule brute $Cr\ Cl_3$, $6\ H_2O$. La solution préparée à froid est verte ; elle évolue lentement pour prendre une couleur violette. La solution verte, fraîchement préparée, laisse précipiter par le nitrate d'argent une partie seulement du chlore qu'elle renferme, tandis que la solution violette laisse précipiter la totalité du chlore. On peut représenter ces sels complexes par les formules suivantes :

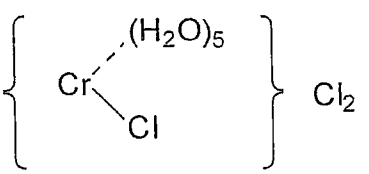
Sel violet : Chlorure hexaquochromique

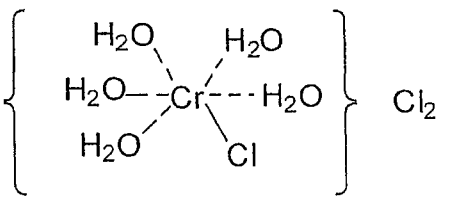




(9)

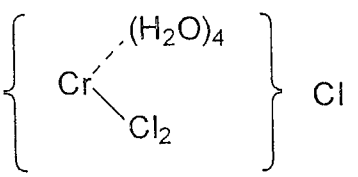
Sel vert : Chloropentaquochlorure de chrome

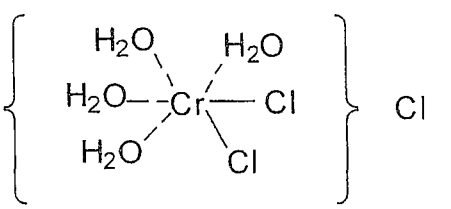




(10)

Sel vert : Dichlorotetraquochlorure de chrome



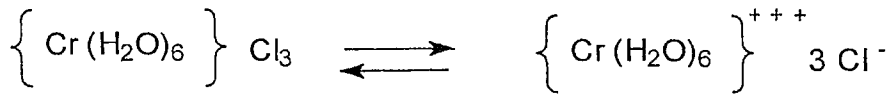


(11)

II.3.3.3.2.3.3.2. Ionisation dans les solutions de chlorures chromiques :

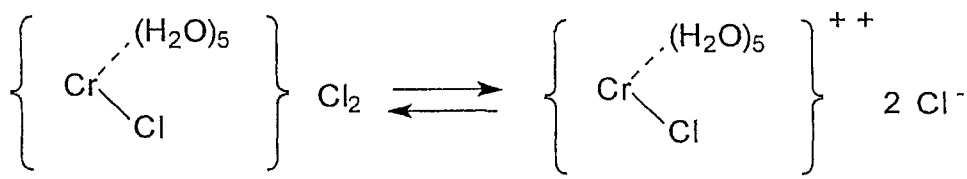
En solution, les chlorures chromiques décrits précédemment se dissocient conformément aux équilibres ci-dessous :

Sel violet :



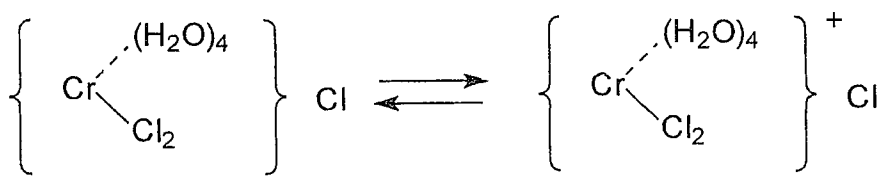
(12)

Sel vert :



(13)

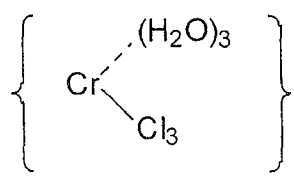
Sel vert :



(14)

Ce qui démontre dans les solutions à base de ces sels la présence d'ions chlorure décelables au nitrate d'argent.

Théoriquement, on peut imaginer un composé de la forme :



(15)

non ionisable, les trois charges positives du cation étant neutralisées par les trois charges négatives des ions Cl^- entrés dans le complexe. Dans ce cas, on ne pourrait pas mettre en évidence dans la solution ni les ions Cl ni les ions Cr^{3+}. Aucun résultat de recherche n'a pu confirmer ce phénomène. Ce qui permet de conclure que les chlorures chromiques ne forment pas de complexes non ioniques et encore moins anioniques.

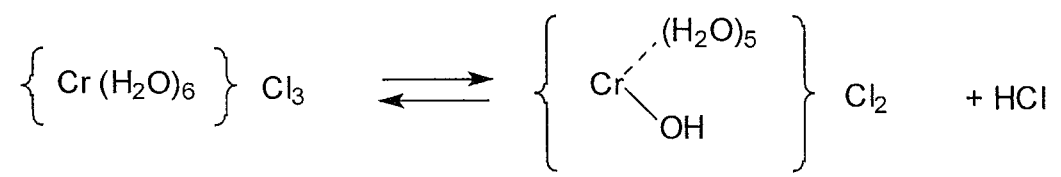
C'est une propriété qui différencie les chlorures et sulfates chromiques et explique la différence de comportement de ces produits au moment du tannage.

II.3.3.3.2.3.3.3. Hydrolyse des chlorures chromiques en solution :

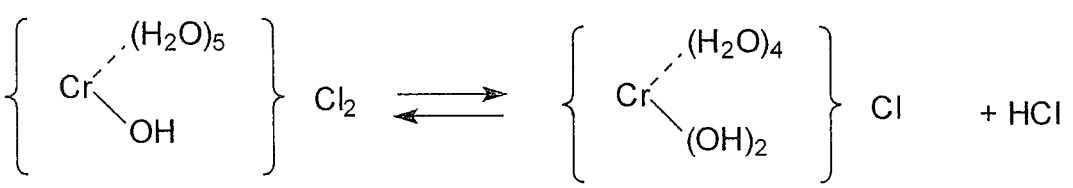
Les chlorures chromiques en solution aqueuse subissent une hydrolyse avec formation d'acide chlorhydrique et de chlorure basique. La réaction d'hydrolyse est la conséquence de l'ionisation de l'eau en H^+ et OH^-. Ces ions se portent sur les ions de signe contraire dus à l'ionisation des sels dissous.

Dans la théorie de Werner, les ions H^+ et OH^- sont fournis par les molécules d'eau de l'ion complexe.

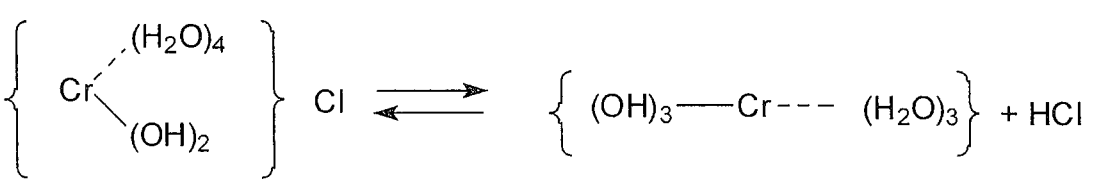
Avec le chlorure violet, c'est à dire le sel normal, on aura les réactions suivantes, fonction de la dilution :



(16)



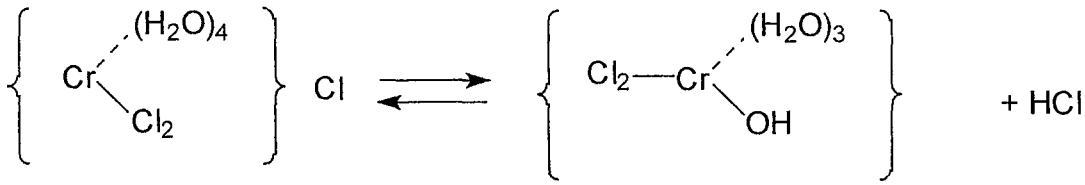
(17)



(18) $Cr(OH)_3$

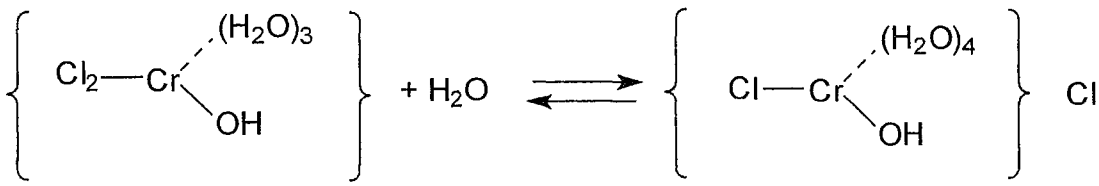
Le dernier composé est l'hydrate de chrome insoluble. Dans ces sels basiques, le chrome est lié d'une part à H_2O et OH et d'autre part à Cl. On les nomme aussi des composés hydroxo. Les formules précédentes représentent successivement l'hydroxopentaquochlorure, le dihydroxotétraquochlorure et l'hydrate Cr $(OH)_3$.

En partant des solutions de chlorures verts, on devrait obtenir des sels basiques plus complexes, des ions Cl^- étant présents dans le complexe, par exemple :

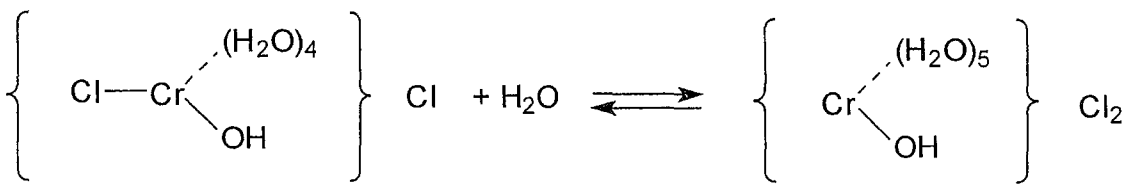


(19)

En réalité, ces sels ne sont pas stables et se transforment par hydratation en sels basiques de la première forme obtenus à partir du chlorure violet précédemment décrit.



(20)

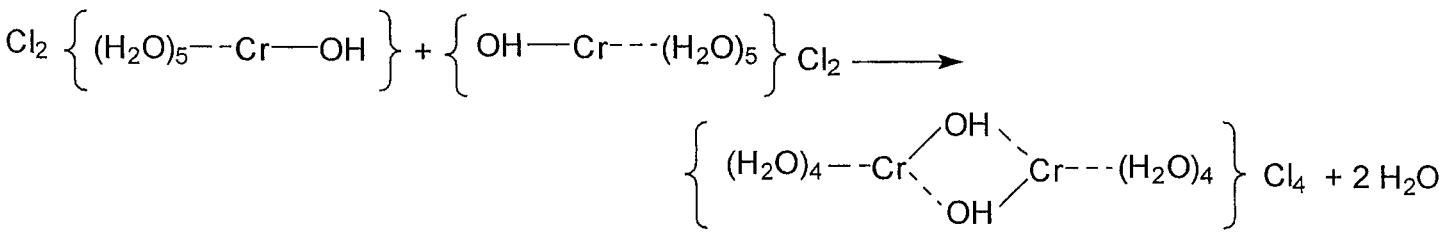


(21)

En effet, dans une solution de chlorure basique, on ne trouve pas de chlore masqué, tous les ions chlore présents sont décelables au nitrate d'argent. Par ailleurs, il n'y a jamais de chrome anionique, ce qui veut dire qu'aucun ion négatif ne participe à la formation de l'ion complexe avec le chrome.

II.3.3.3.2.3.3.4. Olification ou polymérisation des chlorures basiques de chrome :

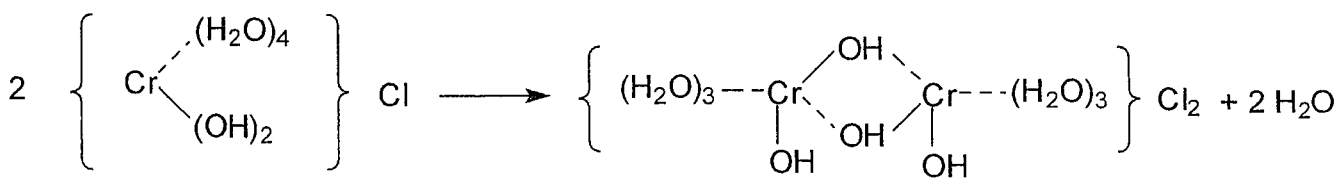
L'olification peut être considérée comme un phénomène de condensation des molécules de sels basiques avec élimination d'eau. Par exemple, deux molécules d'hydroxopentaquochlorure de chrome peuvent donner la réaction suivante :



(22)

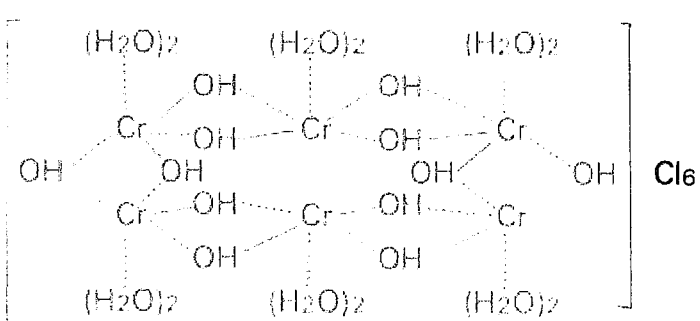
Cette olification est favorisée par l'élévation de température, de concentration et par le vieillissement.

En partant d'un composé plus basique, c'est à dire renfermant plus de fonctions de type OH dans l'ion complexe, par exemple le dihydroxotétraquochlorure de chrome, on obtiendra un composé du genre :



(23)

La condensation peut se poursuivre avec d'autres molécules pour donner un produit de masse moléculaire de plus en plus élevée. Un exemple est la condensation de 6 molécules de dihydroxotétraquochlorure de chrome :

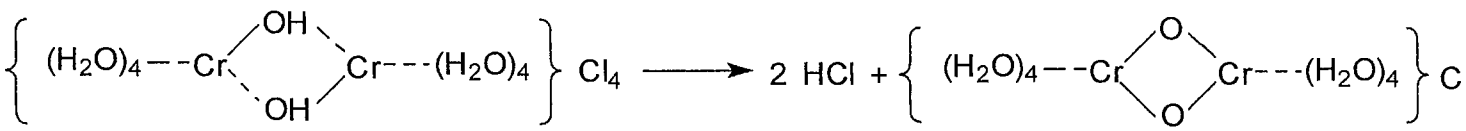


(24)

Au fur et à mesure de l'augmentation de la masse moléculaire, on tend vers la formation de solutions colloïdales. Jusqu'à un certain point, cet état augmente les propriétés tannantes mais au delà d'une certaine limite, on tend vers les produits insolubles qui de ce fait ne peuvent plus tanner la peau en tripe. On peut remarquer que cette olification est d'autant plus rapide et conduit à des composés de masse moléculaire d'autant plus élevée que le nombre de radicaux OH est plus grand, donc que le sel est plus basique.

II.3.3.3.2.3.3.5. Formation de composés oxiques :

Sous l'effet de l'ébullition prolongée, les composés oliques perdent de l'acide chlorhydrique et forment des composés oxiques :



(25)

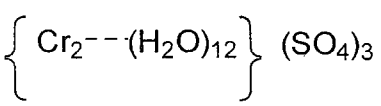
Les sels oxiques étant stables en milieu chlorhydrique, leur formation est une réaction d'hydrolyse irréversible.

II.3.3.3.2.3.4. Le sulfate chromique :

II.3.3.3.2.3.4.1. Introduction :

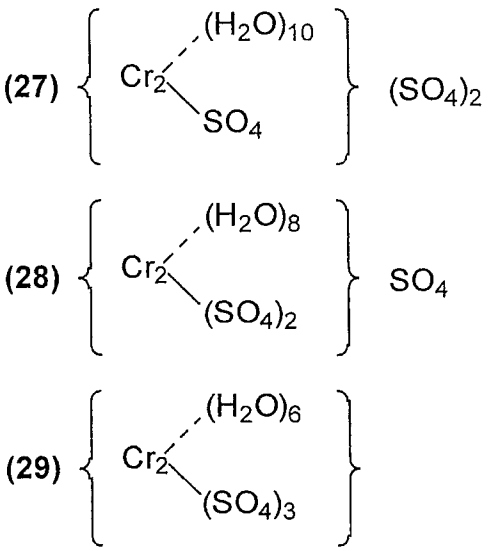
Le sulfate de chrome est un sel cristallisé de couleur violette répondant à la formule brute $Cr_2(SO_4)_3$, 18 H_2O. Comme le sulfate d'aluminium et le sulfate de fer, il donne très facilement des « aluns » avec les sulfates alcalins.

L'alun de chrome et de potassium $Cr_2(SO_4)_3$, K_2SO_4, 24 H_2O a été le premier sel ayant fait l'objet des premiers brevets et méthodes du tannage au chrome à un bain. Ce sel violet se dissout dans l'eau froide en donnant une solution violette dans laquelle tous les ions Cr^{3+} et SO_4^{2-} sont décelables par leurs réactifs. On peut donc le représenter par la formule :



(26)

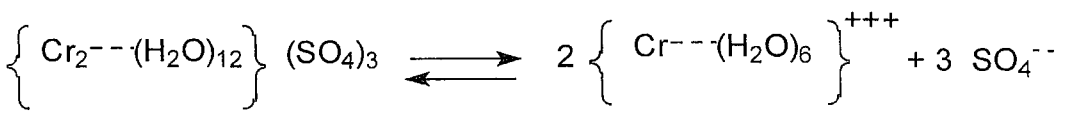
Si on chauffe la solution violette à l'ébullition, elle devient verte et reste verte après refroidissement. Dans une telle solution, on ne met en évidence qu'une partie des radicaux SO4, ce qui signifie qu'un certain nombre de ces radicaux sont entrés dans le cation complexe. On peut prévoir ainsi un certain nombre de composés tel que :



II.3.3.3.2.3.4.2. Ionisation dans les solutions de sulfates chromiques :

Dans le cas des sulfates chromiques, la dissociation présente quelques particularités qui, comme il a déjà été signalé, les différencient des chlorures.

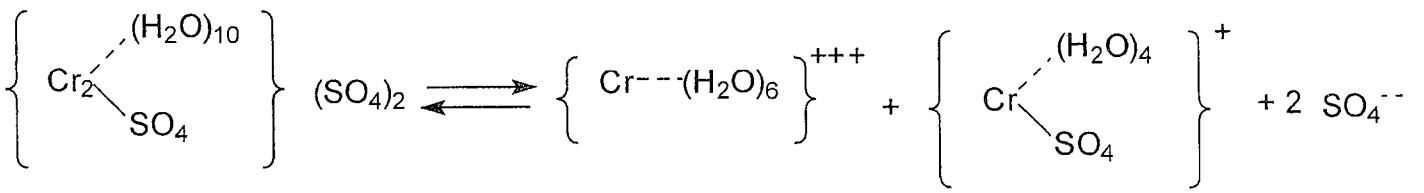
L'ionisation du sulfate violet correspond à l'équilibre suivant :



(30)

Soit deux cations identiques et 3 anions SO_4^{2-}

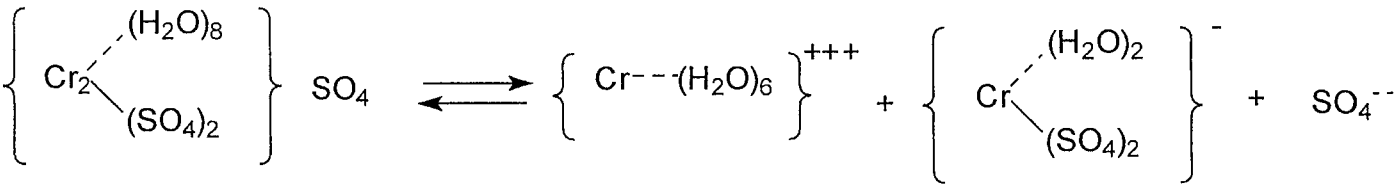
Le sulfate vert (2) ci-dessus donne l'équilibre suivant :



(31)

Soit 2 anions SO_4^{2-} et deux cations renfermant Cr. L'un d'eux contient également un SO_4 et ne comporte plus qu'une charge positive, l'autre, exempt de SO_4 possède trois charges positives normales.

Le sulfate vert (3) ci-dessus donne l'équilibre suivant :

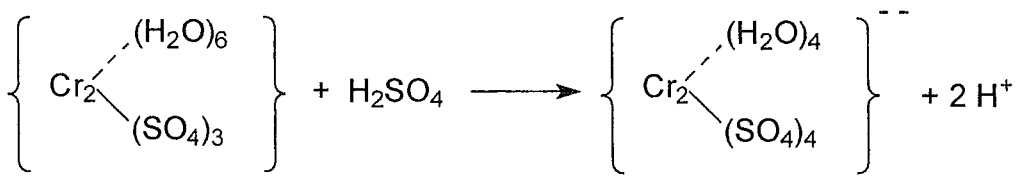


(32)

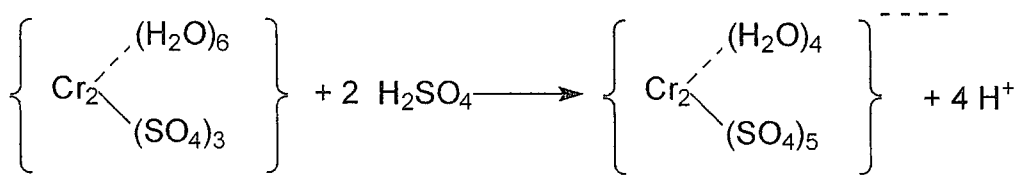
On obtient un cation normal refermant 1 Cr, un anion avec une charge négative renfermant un Cr et 2 SO_4 et un anion SO_4^{2-}.

Dans ce cas, une partie du chrome appartient à un anion complexe et il sera masqué à ses réactifs. Ceci démontre la facilité que possèdent les radicaux SO_4 à pénétrer dans l'ion complexe ce qui n'a pas été observé dans le cas des chlorures.

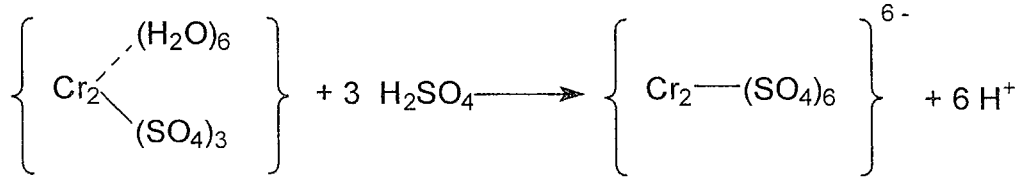
Le sulfate vert (4) est non ionique, il est dépourvu de charge électrique, donc non dissociable. Si l'on acidifie la solution avec de l'acide sulfurique, on obtiendra des composés dont la molécule contient des complexes dans lesquels le chrome est associé à un nombre de radicaux SO_4 tel que l'ion complexe est devenu anionique. En fonction de la quantité d'acide sulfurique, on obtiendra :



(33) Acide chromimonosulfurique

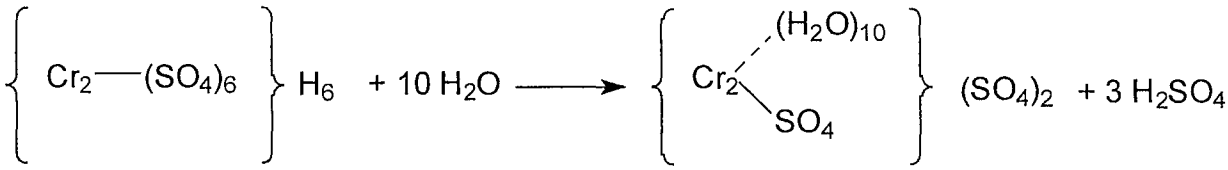


(34) Acide chromidisulfurique



(35) Acide chromitrisulfurique

Ces acides donnent des sels en particulier les sels de sodium. Ceux-ci se forment lorsque du sulfate de sodium est introduit dans la solution. C'est le cas des solutions de tannage au chrome à un bain. A noter que la réaction inverse se produit en diluant la solution. Par exemple :



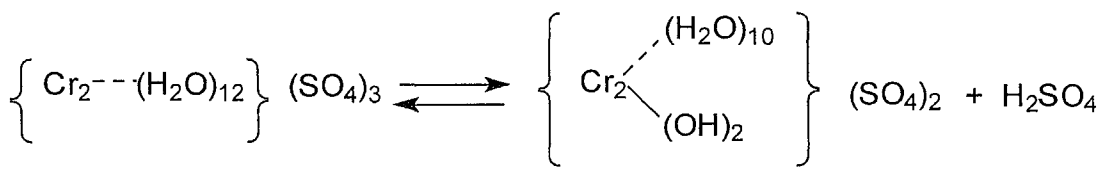
(36)

Ainsi le chrome redevient cationique et décelable par ses réactifs.

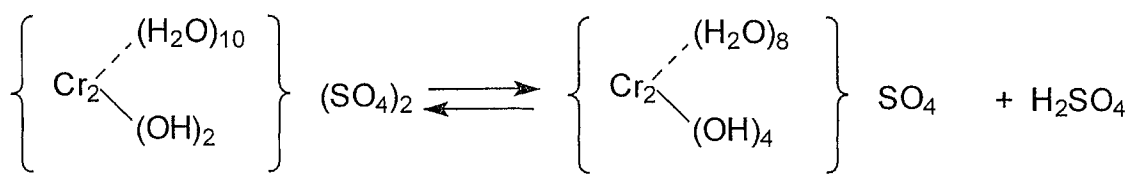
II.3.3.3.2.3.4.3. Hydrolyse des sulfates chromiques en solution :

Comme les chlorures, les sulfates chromiques s'hydrolysent en solution dans l'eau, et donnent des sulfates basiques et de l'acide sulfurique.

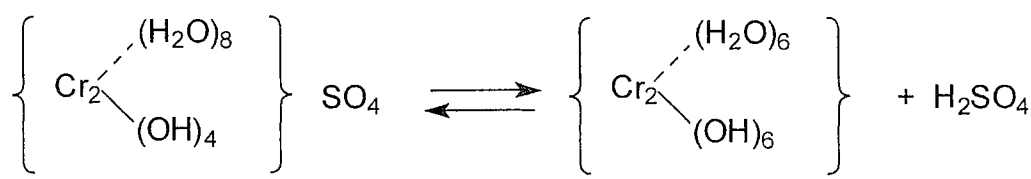
Le sulfate violet, c'est à dire le sel normal, donne les équilibres suivants qui conduisent finalement à l'hydrate de chrome :



(37)



(38)

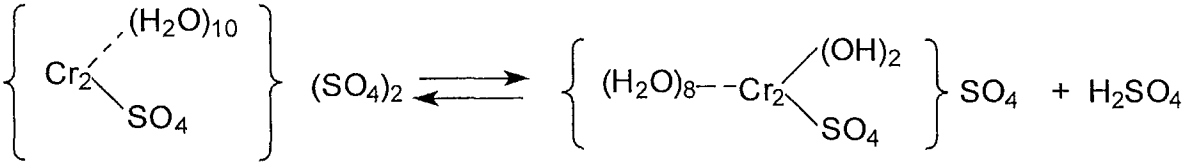


(39)

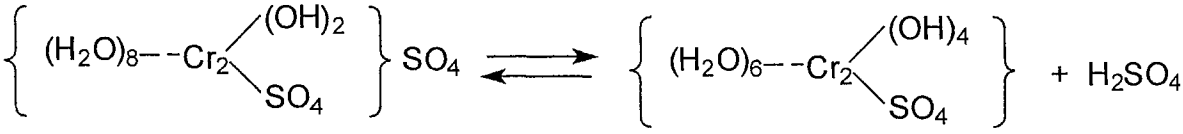
Ce déroulement n'est que très partiel dans les solutions de sulfate de chrome utilisées pratiquement pour le tannage au chrome à un bain. En effet, les sels de chrome ou leur

solutions sont toujours préparées à chaud et de ce fait ne renferment que très peu de sulfate violet, mais essentiellement des sulfates verts.

Les sulfates verts en solution dans l'eau subissent également une action d'hydrolyse et donnent des équilibres de la forme suivante :

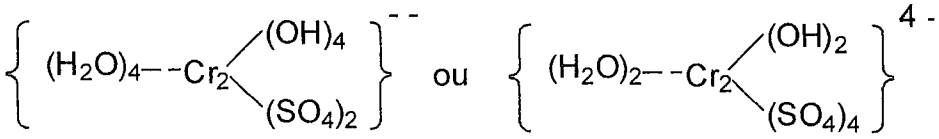


(40)



(41)

Il y a formation d'un sulfate basique, dans le cation complexe duquel le chrome se trouve lié à des groupes OH et SO_4. En présence d'acide sulfurique ou de sulfate de sodium, ce qui est le cas en général, on peut arriver à la formation de complexes anioniques du genre :

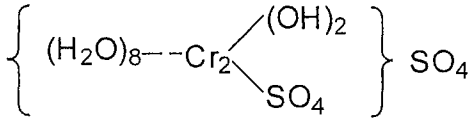


(42)

De tels complexes dans lesquels le chrome est anionique, c'est à dire masqué à ses réactifs, ont bien été mis en évidence. Ces complexes sont relativement stables mais redeviennent cationiques sous l'effet de la dilution et de la neutralisation de l'acidité de la solution.

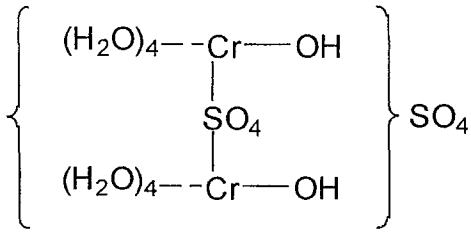
II.3.3.3.2.3.4.4. Olification ou polymérisation des sulfates basiques de chrome :

Comme les chlorures, les sulfates basiques de chrome se polymérisent avec une plus grande facilité. On peut imaginer à titre d'exemple la formation de produits ayant les formes suivantes : en partant de



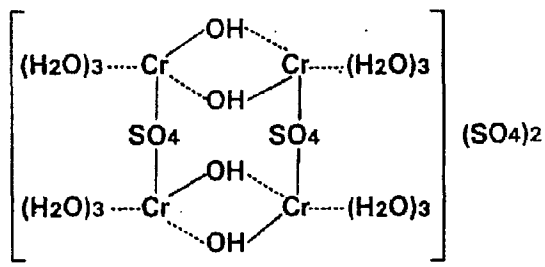
(43)

Que l'on peut écrire aussi sous la forme :



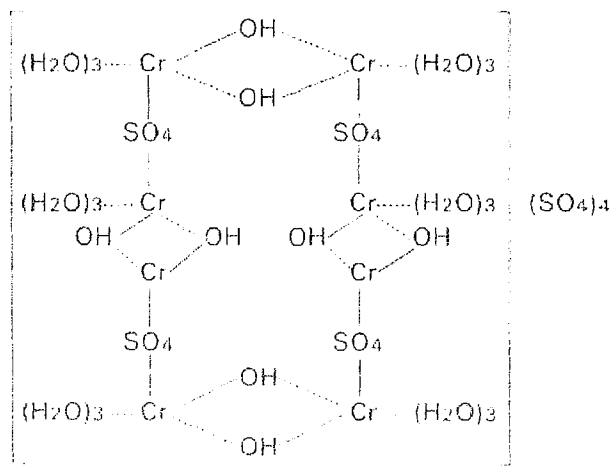
(44)

Deux molécules donneront un produit de la forme :



(45)

Avec quatre molécules, on peut imaginer le produit suivant :



(46)

Dans les solutions utilisées pour le tannage au chrome à un bain, on trouve essentiellement des sulfates verts, donc formés des complexes renfermant des groupes SO_4. Les produits de la polymérisation renferment également des groupes SO_4 dans le complexe, cet ion peut devenir un anion et le chrome sera masqué. Ces formes, mises en évidence avec les sulfates, ne l'ont jamais été avec les chlorures. Cette propriété a une grande importance pour expliquer la plus grande aptitude au tannage des sulfates que des chlorures.

Avec les sulfates basiques de chrome, on atteint plus facilement et plus rapidement des produits de masse moléculaire élevée donnant des solutions colloïdales et d'un pouvoir

tannant plus élevé. Etant donné que la polymérisation est d'autant plus rapide que le sel est plus basique, c'est à dire qu'il renferme plus de groupes OH, à basicité égale, les sulfates tannent mieux que les chlorures.

Les phénomènes étudiés précédemment, à savoir l'hydrolyse c'est à dire la formation de sels basiques et d'acide libre, la polymérisation et la pénétration de radicaux acides, en particulier SO_4, dans le complexe des sels basiques olifiés ou non, conduisent à des états d'équilibres variables en fonction du sel chromique considéré, de son mode de préparation, de la concentration et de la température de la solution. Tout ceci a une influence sur le comportement au tannage des solutions de sels chromiques.

II.3.3.3.2.3.5. Expression de la basicité :

II.3.3.3.2.3.5.1. Introduction :

L'étude des solutions de sels chromiques a mis en évidence la formation de sels basiques et leur olification qui conduit à la formation de solutions colloïdales douées de pouvoir tannant. Cette propriété est d'autant plus marquée que la masse moléculaire de ces colloïdes est plus grande. Cette constitution dépend essentiellement du nombre de OH présents dans le complexe ce qui facilite l'olification. Autrement dit, la basicité influence de façon prédominante les propriétés tannantes d'une solution de sel de chrome. Il est donc important de pouvoir exprimer cette basicité. La constitution des sels basiques étant hypothétique ou incertaine, on exprimera la basicité de l'ensemble des sels de chrome présents dans la solution.

II.3.3.3.2.3.5.2. Basicité Schorlemmer :

Il y a de nombreuses propositions pour exprimer la basicité. Celle qui est adoptée en général est le degré Schorlemmer noté °S, du nom de son promoteur. On l'appelle aussi basicité au 100^e.

Pour simplifier, on peut considérer que dans un sulfate basique de chrome, une partie du chrome est liée à OH, l'autre à SO_4. On exprime la basicité comme étant le pourcentage du chrome total lié à OH.

$$B = (\text{Cr lié à OH}) \times 100 / \text{Cr total}$$

On exprimera l'acidité de la même façon comme étant le pourcentage de chrome lié à SO_4.

$$A = (Cr \text{ lié à } SO_4) \times 100 / Cr \text{ total}$$

On peut écrire A + B = 100.

Exemple :

$Cr_2 - (SO_4)_3$, tout le Cr est lié à SO_4 : B = 0°S et A = 100°S

$(OH)_2 - Cr_2 - (SO_4)_2$, 1/3 du Cr est lié à OH, 2/3 du Cr est lié à SO_4 : B = 33.3°S et A = 66.6°S

$(OH)_4 - Cr_2 - SO_4$, 2/3 du Cr est lié à OH, 1/3 du Cr est lié à SO_4 : B = 66.6°S et A = 33.3°S

$(OH)_6 - Cr_2$, tout le Cr est lié à OH : B = 100°S et A=0°S

II.3.3.3.2.3.5.3. Basicité de floculation :

Lorsque l'on ajoute progressivement une solution de soude Na OH ou de carbonate de sodium Na_2CO_3 à une solution de sel de chrome, il se forme un précipité qui se redissout sous agitation.

Mais il arrive un moment où ce précipité ne se redissout plus et la solution reste trouble. On dit qu'il y a floculation. On a atteint une basicité pour laquelle les sels basiques complexes contenus dans la solution sont devenus insolubles. La basicité atteinte est la basicité de floculation.

Cette basicité varie avec la concentration mais essentiellement avec la nature des sels de chrome. : avec une solution de sulfate chromique, la floculation peut être atteinte pour une basicité voisine de 50°S, avec une solution de chlorure chromique dans les mêmes conditions, la floculation est atteinte pour une basicité de l'ordre de 70-80°S.

On trouve l'explication de cette différence dans l'étude des solutions de sels de chrome exposée précédemment.

Avec le sulfate de chrome, les radicaux SO_4 pénètrent très facilement dans le complexe réduisant d'autant l'acidité libre due à l'hydrolyse d'une part, et d'autre part permettent la formation de complexes basiques olifiés de masse moléculaire élevée devenant de ce fait rapidement insolubles.

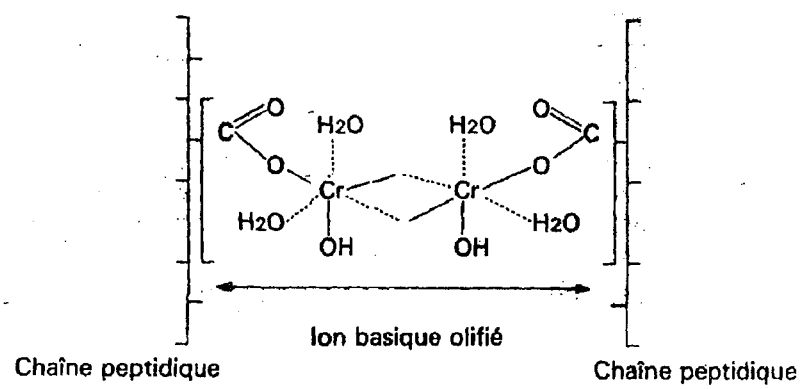
Avec le chlorure , les ions Cl^- n'entrent pas facilement et de façon définitive dans le complexe. Les produits de l'olification correspondent à $[Cr(OH)_3]n$.

Cette constatation pratique explique pour une large part l'utilisation du sulfate de préférence au chlorure de chrome pour le tannage. D'ailleurs, la basicité optimale de fixation pour le tannage au sulfate de chrome est de l'ordre de 33.3 à 36°S.

II.3.3.3.2.4. Théorie de tannage au chrome :

Comme pour les autres tannages, la question se pose de savoir comment les sels de chrome se fixent sur la peau en tripe. Les nombreuses théories émises sont plus ou moins satisfaisantes. Celle qui semble répondre le mieux à la question est celle de la formation de complexes « chrome - collagène ». En effet, par l'intermédiaire des groupes carboxyliques des chaînes peptidiques constituant les fibres de collagène, mais aussi par l'intermédiaire des groupes de type NH_2, il peut bien se former des liaisons avec les sels de chrome permettant d'établir des ponts entre les chaînes latérales peptidiques du collagène et de constituer en ce sens un réseau d'enchevêtrement tridimensionnel [*Harlan et Feairheller, 1977* ; *Chagne et al., 1996*] comme le montre le document II.19. Avant de former ce réseau, l'étude d'une solution de collagène rendu soluble dans l'acide acétique dilué montre une dénaturation partielle des fibrilles du collagène lorsqu'il est traité par les sels de chrome (III) [*Brown et al., 1997*].

Document II.19. : Complexe chrome - collagène



D'autre part et conjointement aux réactions ci-dessus, une grande proportion des sels de chrome, atteignant une forte basicité et par conséquent un degré d'olification élevé, formeront des agrégats insolubles absorbés et fixés dans les espaces interfibrillaires des fibres du derme. Ces phénomènes peuvent se produire compte tenu des conditions de tannage. L'opération se passe en milieu acide, ainsi les groupements carboxyliques du collagène sont libres. Le tannage complet n'est obtenu qu'à partir d'une basicité relativement élevée d'où l'idée de particules colloïdales absorbables par le feutrage dermique.

II.3.3.3.3. Technologie du tannage au chrome à un bain :

II.3.3.3.3.1. Solutions ou liqueurs de chrome, sels de chrome utilisés :

Pour réaliser le tannage au chrome à un bain, on peut disposer soit de solutions de sulfate basique de chrome, appelées encore liqueurs de chrome, soit de sels de chrome en poudre. Les liqueurs peuvent être préparées à la tannerie même, les sels en poudre sont fabriqués et vendus par les firmes de produits chimiques.

II.3.3.3.3.1.1. Préparation des liqueurs de chrome à partir de l'alun de chrome :

L'alun de chrome est un sulfate double de chrome et de potassium qui cristallise avec 24 molécules d'eau : $Cr_2(SO_4)_3$, K_2SO_4, 24 H_2O. Sa masse moléculaire est de 998 g/mol. Sa solubilité à 25°C est de 18.3 % soit 168 g/L. En préparant une solution saturée, on obtient une liqueur renfermant au maximum 28 g/L de Cr_2O_3. Cette solution est à basicité 0°S et n'a pas de propriétés tannantes. Il faut basifier cette solution. En général, on augmentera la basicité jusqu'à 33.3°S en utilisant du carbonate de sodium Na_2CO_3 suivant la réaction :

$$Cr_2(SO_4)_3 + 3\ Na_2CO_3 + 3\ H_2O \longrightarrow 2\ Cr(OH)_3 + 3\ Na_2SO_4 + 3\ CO_2 \quad \textbf{(47)}$$

Ces solutions d'alun de chrome ont été utilisées autrefois et dans des cas particuliers. Actuellement, les méthodes de tannage obligent à réaliser l'opération en solution très concentrée ce qui exclut l'utilisation des solutions d'alun de chrome.

II.3.3.3.3.1.2. Préparation des liqueurs de chrome à partir du bichromate de sodium :

Le bichromate de sodium est un composé du chrome hexavalent dérivé de l'anhydride CrO_3. Il cristallise avec deux molécules d'eau $Na_2Cr_2O_7$, 2 H_2O, de masse moléculaire 298 g/mol et il est très soluble dans l'eau. Oxydant énergique en milieu acide, il est facilement réduit en dérivé chrome trivalent (sel chromique). En opérant en milieu sulfurique, on obtiendra le sulfate de chrome par la réaction :

$$Cr_2O_7Na_2 + 4\ H_2SO_4 + 3\ R \longrightarrow Cr_2(SO_4)_3 + Na_2SO_4 + 3\ RO + 4\ H_2O \quad \textbf{(48)}$$

Dans cette réaction R est un réducteur bivalent. Ainsi, on passe de $Na_2Cr_2O_7$ (Cr hexavalent) à $Cr_2(SO_4)_3$ (Cr trivalent). Le sulfate de chrome obtenu est à basicité 0 – acidité 100.
Pour arriver à une basicité de 33.3°S, on préfère diminuer la quantité d'acide sulfurique introduite plutôt que d'ajouter du carbonate de sodium qui augmenterait la concentration en Na_2SO_4 ce qui n'est pas favorable.
En ce qui concerne le réducteur R, on peut utiliser des produits organiques ou minéraux. Parmi les produits organiques, on peut citer, la glycérine, le glucose, le sucre ou même la sciure de bois ou la fécule. Les produits les plus utilisés sont le glucose ou le sucre mais ces produits ne permettent pas une réaction complète. On utilise par conséquent d'autres réducteurs généralement minéraux comme l'anhydride sulfureux SO_2, le bisulfite de sodium ($NaHSO_3$), le sulfite neutre Na_2SO_3. L'anhydride sulfureux est utilisé pour la préparation des sels de chrome vendus en poudre. Le mode opératoire de mise en œuvre diffère selon le réducteur utilisé.

II.3.3.3.3.2. Les sels de chrome en poudre :

Les sels de chrome en poudre sont disponibles sous forme de sulfates basiques de chrome . Ces produits présentent des avantages : stockage facile, constance de composition et possibilité d'utilisation directe en poudre. Les inconvénients de l'utilisation des poudres sont la difficulté à ajuster les propriétés tannantes, la dépendance vis-à-vis des producteurs, coût des produits. Il existe aussi des produits de création plus récents renfermant des sels de sodium d'acide dicarboxylique qui forment des complexes de chrome facilitant la fixation.

II.3.3.3.3.3. Mise en œuvre du tannage au chrome à un bain :

II.3.3.3.3.3.1. Conditions du tannage au chrome à un bain :

Il faut commencer le tannage dans une solution peu astringente pour réaliser la pénétration du tannin et ensuite augmenter progressivement l'astringence pour obtenir une fixation homogène de la matière tannante dans toute l'épaisseur de la peau en tripe. Dans ce but, il faut considérer quatre paramètres principaux : la quantité d'oxyde de chrome Cr_2O_3 mis en œuvre, la concentration ou longueur du bain, la basicité et la température.

- La quantité d'oxyde de chrome Cr_2O_3 mise en œuvre doit être telle que l'on obtienne un cuir résistant à l'eau bouillante et possédant des propriétés convenables : plein, souplesse, finesse de fleur... Pour cela on met en œuvre environ 2.5 kg de Cr_2O_3 pour 100 kg de peau en tripe.

- La concentration ou longueur du bain n'a que peu d'influence sur l'astringence, contrairement à ce qui se passe pour le tannage végétal. L'expérience a montré qu'en opérant en bain concentré ou bain court, on facilite la fixation de l'oxyde de chrome et par conséquent l'épuisement du bain, d'où une bonne utilisation de l'oxyde de chrome mis en œuvre. En fonction du mode opératoire et du matériel disponible, le volume total du bain en fin d'opération peut varier de 30 à 60 litres pour 100 kg de peau en tripe.

- La basicité est le paramètre le plus important quant à la variation de l'astringence du bain de tannage. Une solution de sulfate de chrome est d'autant plus astringente que sa basicité est plus élevée. En principe le tannage commence avec une basicité nulle et se termine à une basicité de 33.3 à 36°S.

- La température favorise la fixation de l'oxyde de chrome et contribue à une bonne utilisation de l'oxyde de chrome mis en œuvre. Il est techniquement difficile de faire varier volontairement la température de bain de tannage. Mais en opérant en bain court au foulon, le travail mécanique du foulonnage provoque une élévation progressive de la température, particulièrement en fin de tannage, pour atteindre 35 à 40°C.

II.3.3.3.3.3.2. Modes opératoires du tannage au chrome à un bain :

Pour respecter les principes et conditions décrits précédemment, il existe plusieurs modes opératoires. Nous considérerons les deux principaux.

II.3.3.3.3.3.2.1. Utilisation d'une solution de sulfate de chrome à basicité 33°S avec basification :

Les quantités de produits sont exprimées pour 100 kg de peau en tripe écharnée

- eau à température ordinaire 10 à 20 %

- chlorure de sodium 5 %
- acide sulfurique à 100 % 1 %
- volume de liqueur de chrome à 100-123 g/L de Cr_2O_3 et à basicité 33°S : 2.25 % de Cr_2O_3
- carbonate de sodium (Na_2CO_3) environ 1 à 1.2 %

On place dans le foulon l'eau, le chlorure de sodium et les peaux déchaulées. Le foulon fermé est mis en marche. Dix minutes après, on envoie par l'axe du foulon en marche l'acide sulfurique dilué de 1 à 4. L'agitation se poursuit une heure ou deux, en fonction de l'épaisseur des peaux.

On envoie alors, toujours par l'axe du foulon en marche, la solution de sulfate de chrome. L'addition se fait lentement et dure une heure ou deux. L'agitation se poursuit au moins trois ou quatre heures.

On procède alors à la basification. Pour cela, on envoie toujours par l'axe du foulon en marche, le carbonate de sodium préalablement dissous dans 15 % d'eau. L'addition se fera au moins en deux heures. On poursuit encore l'agitation pendant trois heures et on peut alors arrêter le foulon et laisser au repos jusqu'au lendemain matin.

Le lendemain on ajoute éventuellement un produit anticryptogamique pour éviter le développement ultérieur des moisissures sur les cuirs humides. Les quantités à utiliser sont variables avec le produit dont on dispose, mais restent toujours faibles, de l'ordre de 0.02 à 0.05 %.

Le foulon est remis en marche pour une heure environ. On vérifie alors si le tannage est bien terminé. Pour cela, on mesure le pH du bain résiduaire, il doit se situer vers 3.8-3.9. On vérifie également la résistance du cuir à l'eau bouillante. On prélève un échantillon de cuir de 10 cm sur 4 cm environ, on le rince légèrement, on le place sur une feuille de papier et on relève l'empreinte. L'échantillon est alors placé dans un récipient avec de l'eau et l'on chauffe jusqu'à ébullition, que l'on maintient pendant une minute. On retire l'échantillon que l'on replace sur son empreinte. On ne doit pas constater de diminution de surface ni de durcissement du cuir. Si le cuir se rétracte, c'est que le tannage est incomplet. On aura d'ailleurs constaté que le pH du bain résiduaire était inférieur à 3.8-3.9. Ceci provient d'une basification insuffisante, il faudra donc ajouter encore du carbonate de sodium dans le foulon, quantité à calculer suivant un dosage d'un échantillon du bain résiduaire.

La solution de sulfate de chrome arrive dans un bain et sur des peaux acides, la basicité devient très faible puis au fur et à mesure de l'addition de sulfate de chrome, la basicité augmente et enfin le carbonate de sodium complète cette progression.

On peut également réaliser le même type de tannage avec une solution de sulfate de chrome à basicité 48 à 50°S. Dans ce cas, on utilisera un pourcentage plus faible d'acide sulfurique et pas du tout de carbonate de sodium.

II.3.3.3.3.2.2. Utilisation d'un sel de chrome en poudre dit autobasifiant :

Les quantités de produits sont exprimées pour 100 kg de peau en tripe écharnée.

- eau à température ordinaire 10 à 20 %
- chlorure de sodium 5 %
- acide sulfurique à 100 % 1.4 %
- sel de chrome en poudre à basicité 66°S dit autobasifiant 2.25 % de Cr_2O_3

On place dans le foulon l'eau, le chlorure de sodium et les peaux en tripe déchaulées. Le foulon fermé est mis en marche. Dix minutes après, on envoie par l'axe du foulon en marche l'acide sulfurique dilué de 1 à 4. L'agitation se poursuit deux à trois heures en fonction de l'épaisseur des peaux. On arrête alors le foulon, on ouvre la porte de chargement, on introduit le sel de chrome en poudre, on ferme la porte et on remet en marche le foulon. On poursuit l'agitation pendant 6 à 8 heures. On peut alors arrêter le foulon et laisser au repos jusqu'au lendemain. Le lendemain, on procède comme dans le cas précédent.
Encore une fois, ce mode opératoire respecte la progression de la basicité. L'agent de basification théorique est le carbonate de calcium, la réaction avec l'acide sulfurique présent dans le bain et dans les peaux se développe plus lentement, ce qui permet l'addition en une seule fois du sel de chrome en poudre.

II.3.3.3.4. Combinaisons de tannage chrome / autres agents tannants :

Beaucoup de cuirs sont fabriqués par tannage au chrome. Le produit obtenu s'appelle « wet blue »pour sa couleur bleu clair que l'on complète par un retannage qui permet d'ajuster la qualité finale du cuir en fonction de son utilisation future [*Bosch et al., 1999, (2)*]. On peut utiliser différents agents de retannage, sels d'aluminium, aldéhyde, tannin végétal ou

synthétique ou copolymère de type tannin - acide acrylique [*Madhan et al., 2001, (1) ; Bosch et al., 1999, (1) ; Bosch et al., 1999, (3)*].
Le but du retannage est en effet de remplir les espaces inter-fibrillaires encore libres pour apporter une cohésion supplémentaire au réseau formé [*Rahman et Mostaque Ahmed, 1993*].

Dans le cas de retannage au tannin végétal, les propriétés du cuir produit par ce procédé sont très nettement améliorées en comparaison avec un tannage végétal unique *[Rahman et Abul Hossain, 1994*]. En effet le tannage végétal agit essentiellement par formation d'un réseau par liaisons hydrogènes entre la matrice de collagène et le tannin alors que dans le cas du tannage au chrome, le réseau entre collagène et chrome se fait par liaisons coordinées [*Bailey et Paul, 1998*]. De plus, le chrome réagit non seulement avec la matrice de collagène mais aussi avec le tannin végétal lui même.
Dans le cas de retannage au tannin végétal, il est nécessaire d'éliminer l'acide résiduel après la neutralisation sous peine de détériorer rapidement le cuir. Le tannin végétal peut réagir avec le complexe chromique pour remplacer les fonctions hydroxyles et stabiliser en ce sens le cuir mais ceci n'est possible que de manière limitée, pour les complexes chromiques non masqués [*Goldfarb, 1999*]. Pour y remédier, on utilise des sels de sodium ou de potassium ou des acides organiques gras [*Kronick et Cooke, 1998*] qui ne peuvent agir sur les complexes chromiques masqués.

Un essai de retannage avec polymérisation d'une résine Urée Formaldéhyde in situ a déjà été envisagé [*Khan et Jafri, 1998*]. En effet, un échantillon de peau a été déposé dans un bain de tannage constitué d'urée en solution et mis sous agitation puis du formaldéhyde a été ajouté à ce bain de tannage pour conduire à la formation de diméthylol urée par *condensation* [*Muchy et Castellu, 1953*]. Les groupes méthylols réagissent alors par polymérisation entre les fonctions hydroxyles et les groupes de type amino par élimination d'eau [*Priest, 1950*]. La peau est ensuite traitée par des sels de chrome.
Dernièrement, une combinaison de tannage chrome-zinc a été élaborée et étudiée [*Madhan et al, 2002*].

II.3.3.3.5. Aspect environnemental du tannage au chrome :

L'impact des bains résiduaires du tannage au chrome sur l'environnement est encore actuellement un problème très grave qui conduit la Communauté Européenne à conduire des actions dans cette lutte à la pollution [*CE No 1980, 2000*]. On connaît également les propriétés cancérigènes du chrome hexavalent, notamment par sa présence dans les nappes phréatiques et diverses législations vont dans le sens d'une réglementation très stricte de l'usage du chrome hexavalent.

Les effluents des bains de tannage aux sels de chrome contiennent encore de grandes quantités de chrome non consommé, à hauteur de 9 à 12 g par litre de solution du bain résiduaire, sachant que 3000 à 5000 litres de bain résiduaires sont évacués pour transformer 100 kg de peau en 80 kg de cuir [*Santiago et al., 1993*].

Des études ont été menées pour recycler le chrome dans les eaux usées par utilisation de chaux. L'alcalinité apportée par la chaux explique la précipitation des résidus chromiques dans le bain résiduaire sous forme d'hydroxide de chrome [*Sharp, 1981*] qui est filtré et redissous dans l'acide sulfurique. Cette méthode permettrait de récupérer 92 % du chrome présent dans les bains de tannage résiduaires [*Spahrmann, 1979* ; *Terrel, 1981* ; *Davies et Scrogie, 1980*]. Cette technique de floculation [*Bitcover et al., 1977 ; 1980*] a été dernièrement améliorée par traitement du bain résiduaire par des ultrasons, conduisant à une réduction de 10 à 37 % de la Demande Chimique en Oxygène (D.C.O.) [*Shi et al., 2002*].

II.3.3.4. Comparaison des systèmes de tannage végétal et au chrome :

Globalement, il est possible de résumer les propriétés des cuirs obtenus par ces deux méthodes de tannage comme suit [*Goldfarb, 1999*] :

Tableau II.3. : Comparaison des propriétés des cuirs tannés au chrome et au tannin végétal

Cuir tanné au chrome	**Cuir tanné au tannin végétal**
Cuir vide	Cuir plein
Légèrement élastique	Peu élastique
Peu affecté par atmosphère acide	Affecté par atmosphère acide

Les traitements alcalins dilués fixent le chrome de manière forte et le cuir tend à devenir dur	Les traitements alcalins dilués lessivent le tannin dans le cuir, la couleur fonce et le cuir devient légèrement plus souple
Difficulté à réhumidifier le cuir, le cuir rétrécit et devient plus dur après deuxième séchage	Facilité à réhumidifier le cuir, le cuir ne rétrécit pas mais durcit après deuxième séchage
Absorbe les graisses lentement	Absorbe les graisses rapidement
Satisfait au test à l'eau bouillante	Ne satisfait pas au test à l'eau bouillante
Impossibilité à teindre avec des pigments alcalins	Possibilité de teindre directement avec des pigments alcalins
Bonne résistance au déchirement	Résistance moyenne au déchirement

II.3.3.5. Tannage à l'aide d'autres sels métalliques que le chrome :

Depuis quelques années, on cherche à développer des procédés de tannage aussi performants qu'avec l'utilisation des sels de chrome mais davantage respectueux de l'environnement. Cette recherche passe en particulier par l'utilisation d'autres sels métalliques.

Des sels tels que le titane (IV) [*Vychodilova et Ludvik, 1992 ; Covington et Sykes, 1987*] ou le zirconium (IV) [*Vychodilova et Ludvik, 1991*] sont utilisés pour remplacer totalement ou partiellement le chrome (III) [*Covington et Shi, 1998*]. On trouve également mais plus rarement le tannage aux sels de cuivre [*Pagola et Ilharrebordre, 1982*] ou encore à la silice [*Rama Mohana Rao et al., 1980*].

Dans le cadre du retannage par un tannin végétal d'un cuir tanné à l'aide d'un sel métallique, ce sont les sels d'aluminium (III) dont l'usage est connu depuis plus de vingt siècles, qui ont à ce jour fait l'objet du plus grand nombre de publications. Ce système est le plus compétitif vis à vis du chrome (III) [*Slabbert, 1999*]. Dans ce cas, il y a formation de complexes de type oxy entre les groupes polyphénoliques de nature hydroxyle en particulier avec les pyrogallols des tannins hydrolysables et les chaînes latérales du collagène [Hancock et al., *1980 ; Slabbert, 1981*]. Une autre théorie parle de pont aluminium entre deux molécules de tannin liées entre elles [*Hernandez et Kallenberger, 1983 ; Kallenberger et Hernandez, 1984*]. Néanmoins, le tannage à l'aluminium ne permet pas d'obtenir des résultats satisfaisants en tannage unique mais uniquement en utilisation par systèmes mixtes à savoir végétal – aluminium [*Covington et Sykes, 1984*], silice - aluminium, zinc – aluminium [*Madhan et al., 2001, (2)*] ...

En effet, les liaisons aluminium - collagène ne sont pas suffisamment stables [*Bowes,* 1948 ; *Slabbert, 1979 ; Wilson et al., 1935*] du fait de la faiblesse inhérente aux composés de coordination formés entre les liaisons aluminium et les ligands oxygène [*Magerkurth et al., 1984*] et peut-être aussi à cause de la stéréochimie des complexes d'aluminium. Le cuir formé possède une température de rétrécissement relativement basse.

II.3.4. Le corroyage – finissage :

II.3.4.1. Introduction :

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

II.3.4.2. Principe du corroyage - finissage :

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

D'une façon générale, on peut classer ces opérations en trois groupes :

- les opérations mécaniques (action d'outils ou de machines)
- les opérations chimiques (réactions chimiques et produits)
- le séchage

II.3.4.3. Opérations mécaniques du corroyage – finissage :

Les opérations pratiquées sur le cuir humide sont essentiellement :

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

Les opérations pratiquées sur le cuir après séchage sont :

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

II.3.4.3.1. Essorage :

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

II.3.4.3.2. Refendage :

Il 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 correspondant au côté chair et appelé croûte. Cette partie représente, dans la plupart des cas, un matériau parfaitement utilisable pour la réalisation d'articles (croûte velours par exemple) représentant une certaine valeur commerciale, donc un gain pour le tanneur. Le refendage est pratiqué pour les cuirs dont l'épaisseur initiale est très supérieure à celle du cuir fini.

II.3.4.3.3. Dérayage :

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

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

II.3.4.3.4. Mise au vent :

Cette opération consiste à étirer le cuir pour éliminer les plis, atténuer les rides et lui donner une surface plane. Elle se pratique après les opérations chimiques en humide et avant le séchage. Pour que la mise au vent soit efficace, elle est toujours précédée d'un essorage.

II.3.4.3.5. Retenage :

C'est une seconde mise au vent exécutée sur le cuir à demi sec. Cette opération est presque exclusivement pratiquée dans la fabrication des cuirs lissés de tannage végétal.

Les opérations qui suivent sont pratiquées après le séchage des cuirs :

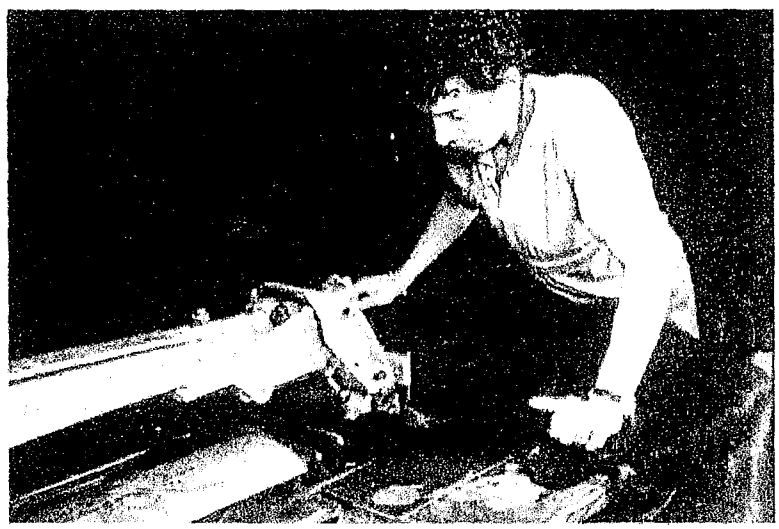
II.3.4.3.6. Battage et cylindrage :

Ils ont pour but de donner au cuir plus ou moins de fermeté. Ces opérations sont réservées aux cuirs à semelles. Le battage exécuté avec une machine appelée marteau donne toujours des cuirs très fermes. Le cylindrage pratiqué avec le cylindre donne des cuirs moins fermes, plus flexibles.

II.3.4.3.7. Palissonnage :

Cette opération est destinée à assouplir le cuir, elle se pratique sur tous les cuirs à l'exception, évidemment, des cuirs à semelles. L'opération s'effectue avec un palisson ; elle consiste à étirer fortement le cuir dans toutes les directions afin de séparer les fibres les unes des autres et donner ainsi de la souplesse au cuir. Pour que le palissonnage soit efficace, il faut que le cuir renferme de 25 à 28 % d'eau, ce qui implique un léger remouillage préalable appelé « mise en humeur de palissonage ». Il faudra à nouveau sécher le cuir après l'opération.

Document II.20 : Palissonnage



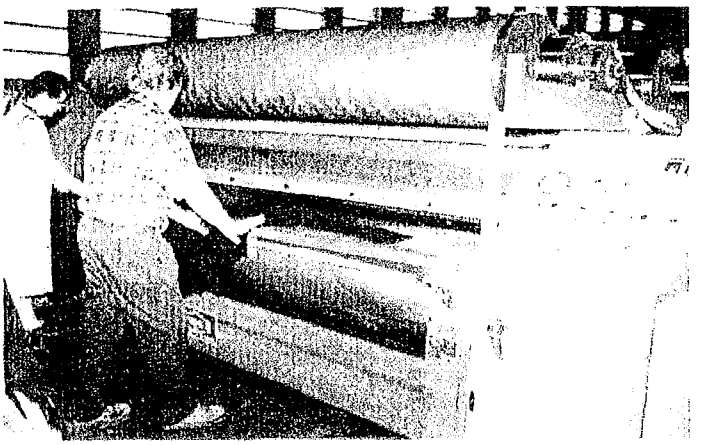
II.3.4.3.8. Meulage ou ponçage :

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

II.3.4.3.9. Lissage, repassage, satinage :

Ces opérations sont effectuées sur le côté fleur, au cours du finissage proprement dit afin de rendre cette surface plus lisse et plus ou moins brillante.
Le lissage est opéré par le frottement sur le cuir d'un cylindre de verre.
Le repassage se fait avec un fer à repasser à chaud.
Le satinage consiste à presser la surface du cuir contre une plaque lisse chauffée. Le satinage se fait généralement entre les plateaux d'une presse hydraulique.

Document II.21 :Lissage, satinage



II.3.4.3.10. Liégeage :

Cette opération consiste à faire rouler le cuir sur un pli. Elle avait autrefois pour but de compléter l'assouplissement du cuir en huile. Actuellement, bien que l'assouplissement ainsi provoqué ne soit pas négligeable, cette technique vise surtout à faire remonter un grain particulier sur la fleur du cuir. Le liégeage se fait soit à la main soit à la machine.

II.3.4.3.11. Impression :

Elle permet d'imprimer un grain artificiel au moyen d'une plaque gravée. On opère comme pour le satinage, entre les plateaux d'une presse hydraulique.
C'est ainsi que sont réalisées les imitations de grains de peaux rares telles que crocodiles, lézards, serpents, autruches ... et également des dessins fantaisies.

II.3.4.4. Opérations chimiques :

Il s'agit des opérations suivantes :

- la teinture sur cuir humide
- la nourriture sur cuir humide
- le finissage proprement dit exécuté sur cuir sec

II.3.4.4.1. La teinture :

Cette opération a pour but de colorer le cuir par fixation chimique de colorants sur les fibres. Cette combinaison est réalisée plus ou moins profondément dans l'épaisseur du cuir suivant les articles fabriqués.

On n'utilise pas les mêmes colorants pour le cuir au chrome que pour le cuir végétal. Les colorants acides (anioniques) se fixent particulièrement bien sur le cuir au chrome et moins facilement sur le cuir de tannage végétal. Les colorants basiques (cationiques), au contraire, ont une affinité très forte pour le cuir au tannage végétal.

De même, la préparation du cuir à la teinture se fait différemment selon le mode et le type de tannage employé. Dans le cas du tannage végétal où l'on part le plus souvent de cuir sec (en croûte), l'essentiel des opérations consiste en une élimination et un renouvellement plus ou moins poussés du tannin adhérent le plus souvent en excès à la surface, celui-ci se colorant sous l'action de la lumière.

Les peaux sont à nouveau mouillées (la mouille) puis subissent un détannage partiel (la purge) suivi d'un léger retannage (le mordançage). Cette dernière étape consiste à fixer superficiellement des tannins végétaux frais sur lesquels le colorant se développera plus facilement. Parfois la purge est suivie d'un blanchiment lorsque l'on désire obtenir une couleur très claire.

Dans le cas du tannage au chrome où l'on part de cuir humide, il faut avant tout diminuer l'acidité provenant de l'évolution des sels de chrome. On procède alors à une neutralisation qui consiste le plus souvent à faire agir de faibles quantités de bicarbonate de sodium sur les cuirs refendus et dérayés, sous agitation dans un foulon. On poursuit cette préparation à la teinture, par le retannage, opération qui conditionne l'obtention de propriétés bien définies sur le cuir fini. Selon la qualité et l'aspect du cuir tanné et selon sa destination, on effectue le traitement dans le même foulon par action d'un tannin végétal, minéral ou synthétique ou encore par une résine ou bien le plus souvent par le mélange de ces produits. L'opération de teinture suit celle du retannage et s'opère dans un bain chaud. La température doit être compatible avec le cuir. Pour le cuir au chrome, il est possible de travailler à 70°C, tandis que pour le cuir de tannage végétal, il ne faut pas dépasser 50°C.

Il faut noter également que la pénétration et la fixation des colorants sur le cuir se fait dans des conditions assez précises, ce qui nécessite des constitutions de bains de traitements et des contrôles très rigoureux.

II.3.4.4.2. La nourriture :

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

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

Du point de vue pratique, on distingue trois méthodes :

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

II.3.4.4.3. Le finissage proprement dit :

Il s'agit de donner au cuir un aspect de surface convenable et quelques propriétés conformes à son utilisation. Ces opérations permettent d'améliorer l'unisson et dans une certaine mesure de corriger la nuance. De plus, on peut donner à la surface un aspect plus ou moins brillant et lui communiquer des propriétés de résistance à l'eau, au frottement et des facilités d'entretien. Pour atteindre ces objectifs, il existe un très grand nombre de possibilités, mais d'une façon générale, il s'agit dans la plupart des cas de préparations plus ou moins couvrantes, colorées

ou non. Ce sont des dispersions de pigments colorés ou non dans des solutions ou émulsions de liants plus ou moins plastifiées.
Les différents finissages se distinguent essentiellement par la nature du liant, les pigments dispersés étant généralement les mêmes dans tous les cas. On distingue quatre types de finissages :

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

II.3.4.4.3.1. Les finissages à l'eau :

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

II.3.4.4.3.2. Les finissages cellulosiques :

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

II.3.4.4.3.3. Les finissages à base de polymères synthétiques filmogènes :

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

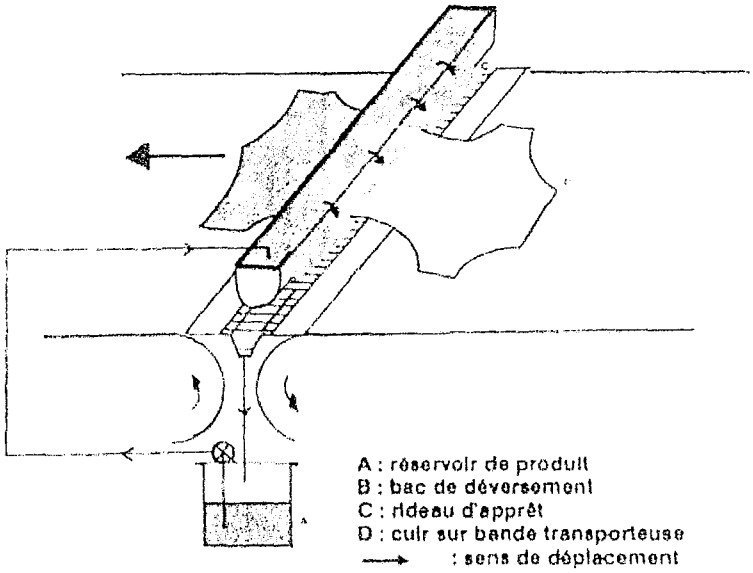
II.3.4.4.3.4. Les vernis :

Les vernis se faisaient autrefois avec de l'huile de lin cuite dans laquelle étaient dispersés des pigments. Aujourd'hui, on utilise des polymères de synthèse, en particulier les polyuréthanes. Ces produits sont mis en solution dans des solvants organiques. Ils donnent des films élastiques très résistants à l'eau et même aux solvants. Les variations de température ont peu d'influence sur les propriétés mécaniques. Dans cette catégorie, on peut ranger les cuirs à la surface desquels est collée une feuille de plastique, généralement du polychlorure de vinyle (PVC). Ces feuilles sont très sensibles aux variations de température et peuvent également provoquer quelques difficultés lors du collage.

II.3.4.4.3.5. Application des différents types de finissage :

Sauf pour le cas bien particulier des vernis, l'application des préparations de finissage se fait au moyen de brosses (peluches), par projection au pistolet aérographe ou sans air, à la machine à rideau (voir document II.22.). On dispose dans ce domaine d'installations fortement automatisées et les applications de couches successives se font très facilement avec le minimum de manutention. Entre les applications interviennent les opérations de lissage dans le cas des finissages à l'eau ou de satinage dans les autres cas. La combinaison de différentes préparations, tant au point de vue du liant que de la nuance, permet d'obtenir des contrastes, des profondeurs de tons, des surfaces plus ou moins brillantes. En résumé, il est possible d'obtenir une multitude d'effets de surface.

Document II.22. : Machine à rideau



II.3.4.5. Séchage :

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

Pour le cuir de tannage végétal, il est difficile, sans risque de nuire à la qualité, d'accélérer le séchage. C'est pourquoi, le plus souvent, les cuirs sont séchés à l'air libre ou dans des locaux reproduisant les conditions naturelles.

Dans le cas du cuir de tannage au chrome, moins sensible à la chaleur, il est possible d'accélérer le séchage.

Il faut considérer les divers stades auxquels il faut faire sécher le cuir.

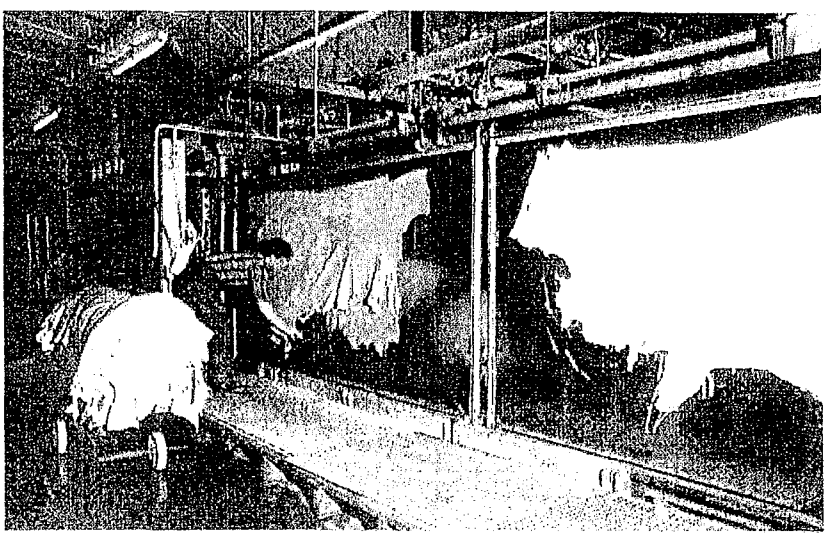
II.3.4.5.1. Première sèche après tannage, teinture et nourriture :

Deux méthodes sont utilisées : la sèche suspendue dans un séchoir tunnel et la sèche sur glace (Pasting).

Dans la première méthode, les cuirs suspendus à un convoyeur circulent dans un tunnel chauffé et ventilé. La température augmente au fur et à mesure que l'humidité diminue, dans le sens de déplacement des cuirs. Au cours de l'opération, les cuirs se déforment et perdent leur surface plane.

Dans la seconde méthode, les cuirs sont collés, appliqués sur de grandes plaques de verre. Celles-ci circulent ensuite dans un tunnel chauffé et ventilé. A la sortie, les cuirs secs sont décollés des glaces. Cette méthode conserve au cuir sa surface plane ainsi que sa superficie maximum. Il n'y a en effet que peu de rétraction au cours du séchage.

Document II.23. : Séchage sur glace

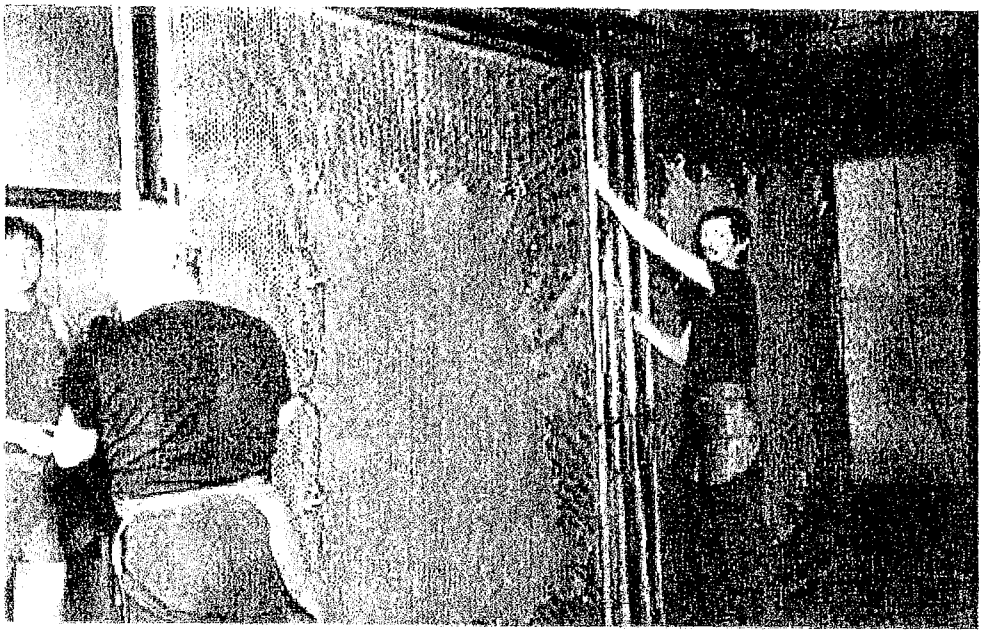


II.3.4.5.2. Deuxième sèche :

Après l'opération de palissonnage, les cuirs qui ont été réhumidifiés doivent être à nouveau séchés. Mais dans ce cas, la quantité d'eau à éliminer est relativement faible. Il faut également au cours de ce séchage, conserver au cuir sa surface plane et éviter sa rétraction. On dispose là aussi de deux méthodes : séchage sur cadre, séchage sous vide.

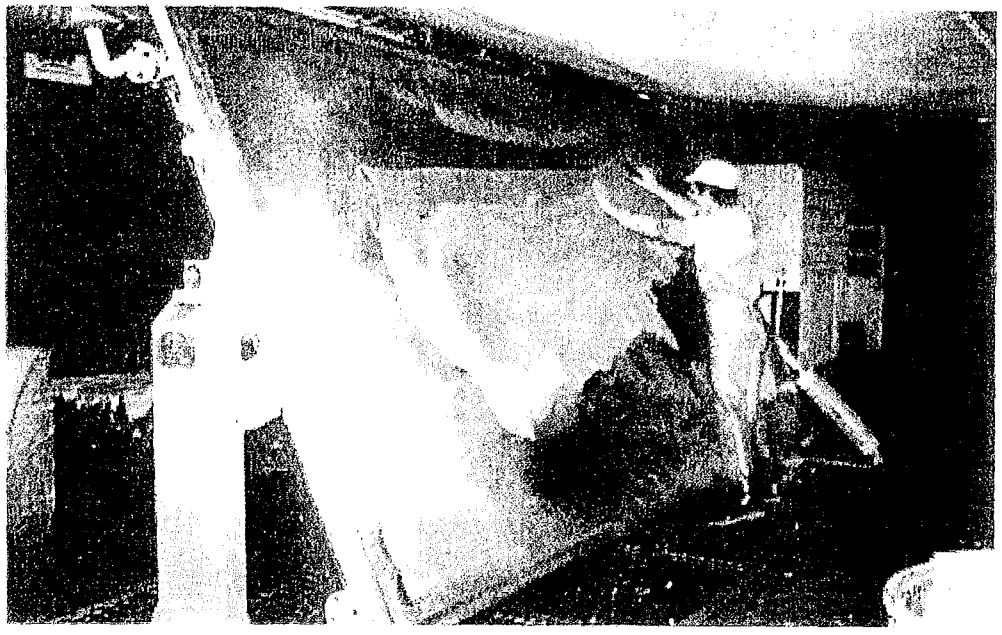
Dans le cas de la sèche sur cadre, les cuirs sont tendus sur des tôles perforées au moyen de pinces spéciales. Les cadres traversent ensuite un tunnel chauffé et ventilé. A la sortie du séchoir les peaux sont décadrées.

Document II.24. : Séchage sur cadre



Dans le cas de la sèche sous vide, les cuirs sont placés entre les deux plateaux d'une machine spéciale ; l'un des plateaux est chauffé, l'autre est poreux et permet de faire le vide entre les deux plateaux. La vapeur d'eau s'élimine rapidement, le cuir étant fortement plaqué sur la surface chauffante. Il faut noter que cette dernière méthode est parfois employée pour sécher le cuir après teinture et nourriture.

Document II.25. : Séchage sous vide



II.4. Le cuir fini :

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

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

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

II.5. Quelques fabrications type :

Le savoir faire du tanneur permet, à partir d'une matière première identique, d'orienter les modes opératoires pour tirer le meilleur parti d'une matière première précieuse.
Deux procédés de fabrication type sont présentés en Annexes 1, à savoir cuir lissé de tannage végétal rapide (semelles) et cuir de veau tanné au chrome (box calf) qui permettent de suivre la séquence des opérations. En effet, si l'on peut affirmer que jusqu'au tannage il existe un tronc commun, les opérations se diversifient considérablement au corroyage-finissage.

II. 6. Résines Mélamine Urée Formaldéhyde (MUF) :

II.6.1 Introduction :

Souvent employées pour remplacer les résines phénoliques dans la fabrication des panneaux de contre-plaqué et de particules résistants à l'humidité, et aussi pour remédier à la mauvaise

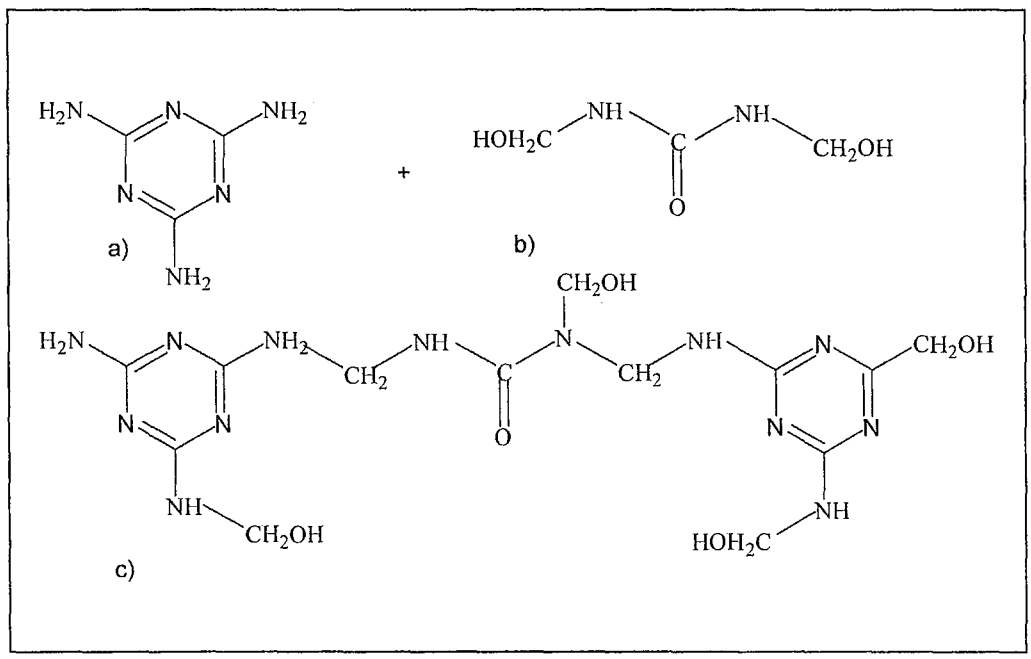
tenue en milieu humide des résines Urée Formaldéhyde (UF) et également pour diminuer le coût des résines Mélamine Formaldéhyde (MF) pures, la mélamine est co-condensée avec l'urée et le formaldéhyde pour obtenir des résines MUF à usage semi-extérieur.

Le problème est que l'addition d'urée diminue aussi les caractéristiques mécaniques de la résine obtenue.

Ainsi, en termes de performance et de coût , les résines MUF peuvent être considérées comme intermédiaires entre les UF et les MF car les résines MUF résistent mieux aux intempéries que les UF et elles sont incolores, contrairement aux Phénol Formaldéhyde (PF) et aux Phénol Résorcine Formaldéhyde (PRF), de couleur rouge - brun.

II.6.2. Principe de préparation des adhésifs MUF :

Document II.26. : Structure d'une résine MUF (c): produit de condensation entre la mélamine (a) et l'urée (b)



Les résines MUF ont attiré l'attention en tant qu'alternative possible à l'usage des résines MF pures grâce à leur coût inférieur. Cependant, la fraction d'urée de la résine confère à la ligne de la colle durcie une résistance à l'eau réduite. Il est toujours nécessaire de faire la part entre le coût, la performance et la durabilité dans le cas des adhésifs MUF.

Une résine MUF doit en premier lieu contenir la plus grande proportion d'urée possible et, dans le même temps, limiter la détérioration importante de la performance de la résine durcie.

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES
Rue du Jardin Botanique - BP 11
54601 VILLERS-LES-NANCY Cédex

La synthèse des résines MUF ne peut pas se faire par un simple mélange de deux résines UF et MF préalablement synthétisées, car cette résine donne seulement une association très faible de deux polymères.

L'unique méthode employée aujourd'hui au niveau industriel, pour obtenir une vraie copolymérisation entre l'urée et la mélamine, est de synthétiser ces résines dans la même réaction.

Dans les résines UF, une série d'additions d'urée a été mise au point, ce qui permet la synthèse de résines de performances plus importantes. Un principe identique est également appliqué aux résines MUF. En réalité, pour ces types de résines, il existe différentes possibilités d'addition des composants.

La résine mélamine ou urée peut être préparée d'abord, et, ultérieurement additionnée d'un ou de plusieurs composants.

La nature des co-composants formés pendant la réaction simultanée de l'urée et de la mélamine avec le formaldéhyde a été établie et les pics caractéristiques du spectre C^{13} RMN assignés.

Une réaction "pas à pas" doit assurer la condensation systématique des monomères dans chaque phase de la synthèse, plutôt qu'une simple co-condensation de ceux-ci. Les résines préparées de cette façon ont des propriétés très différentes de celles des résines synthétisées.

Les formulations peuvent être divisées comme suit:

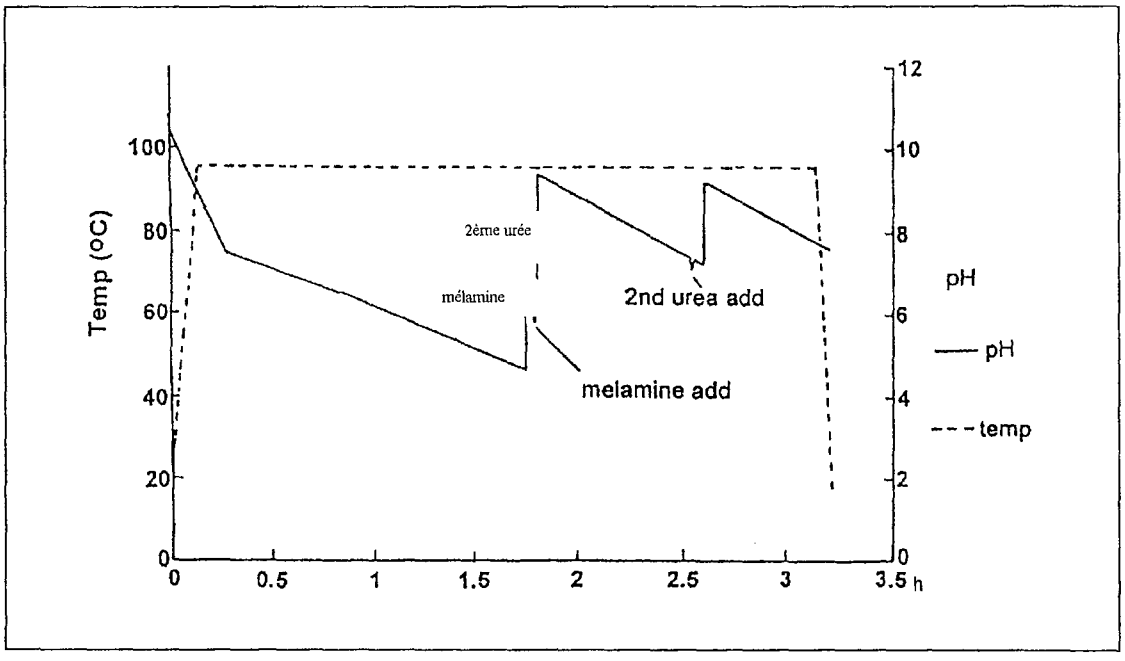
- séquence d'additions successives dans le réacteur : mélamine, puis première urée, et enfin seconde urée (MUU)
- première et deuxième additions d'urée dans le réacteur suivies d'une addition finale de mélamine (UUM)
- réaction initiale de l'urée avec le formaldéhyde, suivie de l'addition de mélamine et enfin d'une deuxième urée (UMU).

A des pourcentages faibles de mélamine dans la formulation totale, il n'y a pas de différence évidente dans la performance des résines avec une formulation MUU ou UMU. A des pourcentages moyens de mélamine (50%), les formulations UMU sont meilleures que les formulations MUU. A de plus grands pourcentages de mélamine (60%), les formulations MUU sont meilleures que les formulations UMU, et indiquent que celles-ci sont principalement des résines mélamine sur lesquelles l'urée est greffée.

II.6.3. Synthèse des résines MUF :

En début de la synthèse, on prépare une résine UF sur laquelle on vient greffer la mélamine suivie d'une seconde addition d'urée.

Document II.27. Diagramme de synthèse d'une résine MUF



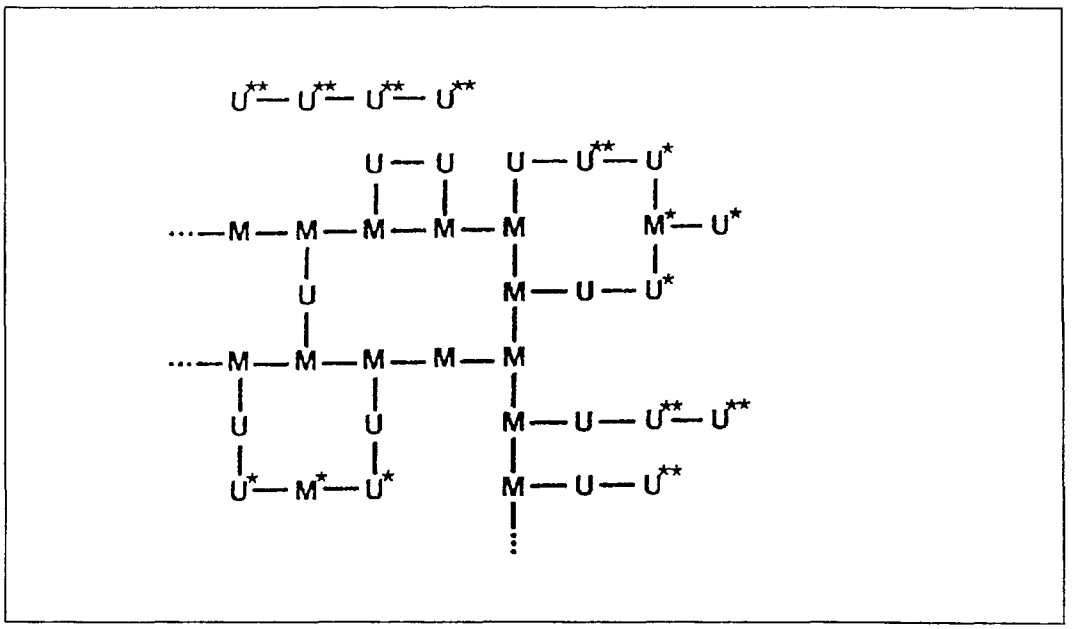
Le diagramme de fabrication d'une telle résine est reporté sur la figure ci-dessus.

Comme la mélamine est beaucoup plus réactive que l'urée, selon la méthode de préparation plus commune, il faut d'abord former un premier condensat urée-formaldéhyde et ajouter seulement la mélamine qui réagit avec les chaînes linéaires d'urée-formaldéhyde préformée et donne ainsi des points de réticulation.

L'addition de mélamine suivie par une deuxième ou troisième urée, peut absorber le formaldéhyde restant.

Si on ajoute de l'urée à une résine MF précondensée, la résine mélamine-formaldéhyde, par la quantité de chaleur apportée et le pH important de 9-10, continue à auto-condenser et l'urée ne peut pas réagir énormément, c'est à dire que nous avons formé une résine mélamine-formaldéhyde sur laquelle de l'urée s'est greffée.

Document II.28. Structure d'une résine MUF selon Higuchi et al. (1991)



Higuchi et al., en *1991*, ont proposé une structure de la résine MUF durcie, à partir du comportement à l'hydrolyse de celle-ci (figure II.28.), la résine MUF est alors décomposée en cinq fractions dont deux fractions de résidus mélamine et trois fractions de résidus d'urée. Sur la figure II.28., M et U représentent les fractions difficiles à dissoudre, alors que M* et U* et U** sont plus faciles, enfin le "—" indique les ponts méthylène ou diméthylène éther de l'urée et de la mélamine.

Le système MUF est donc composé de trois éléments: mélamine, formaldéhyde et urée. Le mécanisme de réaction de ce système est beaucoup plus complexe que celui d'un système à deux éléments comme pour les résines UF ou MF.

Il faut remarquer toutefois que les réactions de synthèse et la structure réticulée des résines MUF n'ont pas encore été étudiées dans le détail comme pour les résines UF et MF.

Quelques auteurs ont démontré l'existence d'une co-condensation entre la mélamine et l'urée, mais pour ceux-ci, cette co-condensation se produit au premier stade du durcissement, lors de l'utilisation, et non pendant la synthèse.

II.6.4. Analyse des résines MF et MUF

L'analyse de résines MF et MUF est très difficile, surtout lorsque le type de résine et sa synthèse sont inconnus.

Plusieurs auteurs ont proposé des méthodes d'analyse : *Widmer*, en *1956*, a mis au point une méthode pour l'identification des résines UF et MF.

Cette méthode nécessite la préparation de produits sous formes cristallines de l'urée et de la mélamine: la mélamine (sous la forme de cristaux) et l'urée (sous la forme de longues aiguilles cristallines) peuvent être identifiées par microscopie. Cette méthode permet de distinguer l'urée de la mélamine même dans le cas d'un joint adhésif durci. La quantification d'une résine MF reste plutôt délicate. Une méthode a été développée par *Widmer* en *1956* pour la détermination quantitative de la mélamine dans les produits de condensation MF. Avec cette méthode, les résines sont détruites sous pression par aminolyse, mais la mélamine reste intacte.

Celle-ci est alors convertie en picrate de mélamine, qui peut être facilement cristallisé et pesé. La méthode de Widmer rend possible la détermination quantitative de l'urée et de la mélamine dans les produits intermédiaires de condensation et dans les résines UF et MF durcies, même quand elles ont été mélangées.

La technique d'analyse par Résonance Magnétique Nucléaire, C^{13} RMN est la méthode la plus commode pour l'analyse de résine UF et MUF, car les pics caractéristiques des différents groupes structurels de la résine peuvent être identifiés facilement [*Tomita et Ono, 1979*].

Cette méthode est aussi tout à fait commode pour comparer la structure des résines MUF obtenues par méthodologie de synthèses différentes.

Dans des études récentes, on utilise les spectres C^{13} RMN de résines MUF pour prévoir la qualité de la résine dans son état durci [*Ferg et al., 1993*].

Cette procédure a été appliquée avec succès aussi sur des résines UF.

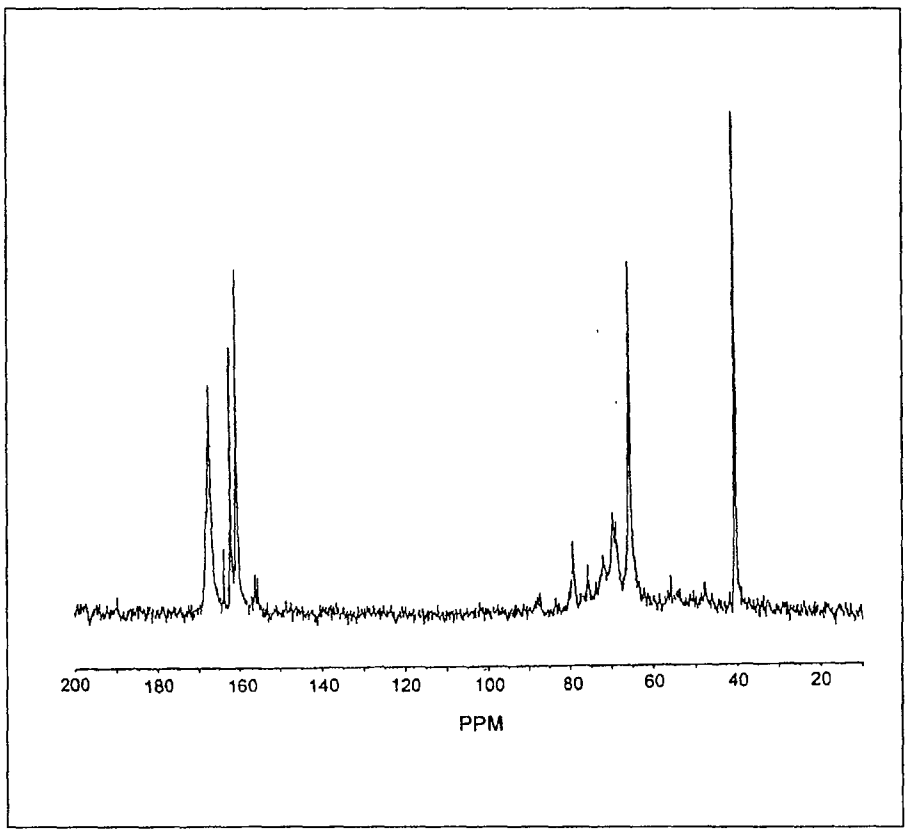
L'assignation des pics de spectres C^{13} RMN, que ce soit pour les résines UF ou pour les résines MF et MUF, est bien connue et la technique RMN a été appliquée pour prévoir la qualité des panneaux à base de bois fabriqués avec ces résines [*Panangama et Pizzi, 1996*].

La figure II.29. montre une résine MUF de bonne qualité avec un rapport massique mélamine/urée 47:53 et un rapport molaire (M+ U) : F de 1:1,6. Le signal très fort à 40 ppm est le pic du dissolvant. C'est un exemple d'une résine "bien avancée" avec un niveau élevé d'hydroxyméthylation, confirmé par le pic intense à 65 ppm (signal pour le groupe - $NHCH_2OH$),

Il est très important que ce pic ait la même hauteur que les pics de la région haute du spectre, le champ est compris entre 160 et 170 ppm.

Autrement, cela peut indiquer une pénurie de pics caractéristiques de points de branchement potentiel ou points de réticulation (compris entre 68 et 80 ppm), et donc une résine de mauvaise qualité.

Document II.29. Spectre C^{13} RMN d'une résine MUF de rapport massique mélamine/urée 47:53 et de rapport molaire (mélamine + urée) : formaldéhyde 1 : 1.6



Le spectre C^{13} RMN d'une résine liquide peut être alors utilisé pour prévoir les caractéristiques physiques de la résine durcie, et de plus la technique RMN indique que la procédure de synthèse peut être aussi importante que le pourcentage d'urée utilisé pour déterminer les propriétés de la ligne de colle durcie.

En effet, la méthode de synthèse utilisée, à savoir l'ordre d'introduction des matières premières, permet une amélioration considérable des qualités de la résine [Mercer, 1993 ; *Mercer et Pizzi, 1994*]. On note également une influence importante de l' augmentation de la proportion de mélamine totale de 26% à 50% sur les propriétés de la résine. Une augmentation ultérieure comprise entre 50 et 60% de mélamine n'est pas accompagnée d'une amélioration appréciable des propriétés de résistance à l'eau qui peuvent justifier le coût plus élevé d'une telle résine.

Cette résine à fort taux de formaldéhyde libre, peut être utilisée pour réduire l'émission de formaldéhyde, pour les résines UF à faible émission de formaldéhyde.

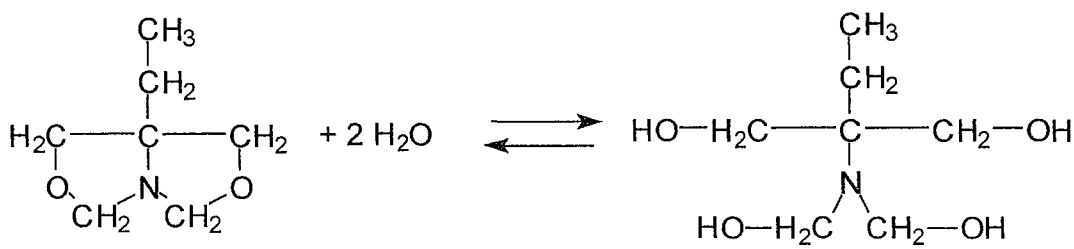
II.7. Oxazolidine et Glutaraldéhyde :

II.7.1. Introduction :

L'oxazolidine est un composé chimique utilisé dans la formulation de résines phénol-formaldéhyde [*Cockerham, 1970*] et de résorcine-formaldéhyde [*Stephan et Golick, 1972*]. Dans l'industrie du cuir, son utilisation est envisagée en remplacement de l'utilisation du glutaraldéhyde (O=CH-CH_2-CH_2-CH_2-CH=O) car ce dernier possède une très forte toxicité qui affecte gravement les boues issues du tannage et leur retraitement [*Barnard et Tandt, 1998*]. C'est d'ailleurs la raison pour laquelle aucun essai n'a été réalisé avec ce dernier.

II.7.2. Utilisation de l'oxazolidine :

L'oxazolidine est un composé hétérocyclique de formule brute $C_7H_{13}O_2N$ qui se présente sous la forme [*Covington et Shi, 1998*] :



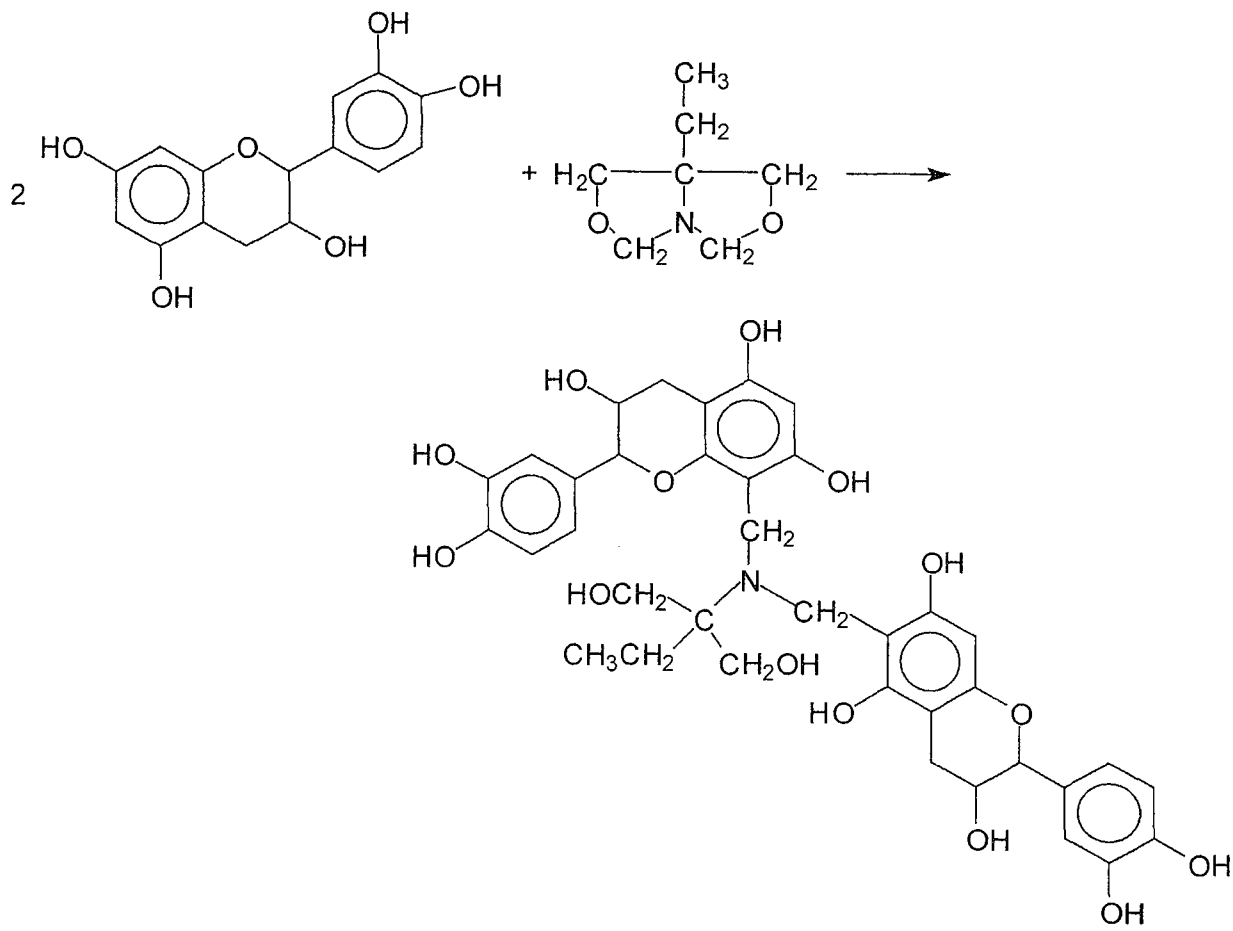
Il a été montré que l'oxazolidine est un agent de tannage efficace, aussi bien en utilisation seule qu'en combinaison avec d'autres agents de tannage [*Gill, 1985 ; Serra et al., 1991*].
En combinaison avec des tannins de type hydrolysable, un pourcentage faible d'oxazolidine conduit à une légère augmentation de la température de rétrécissement du cuir produit alors qu'un pourcentage élevé d'oxazolidine n'apporte pas de synergie avec les tannins et induit une déstabilisation hydrothermale des cuirs produits.
Dans le cas des tannins condensés, l'oxazolidine présente dans tous les cas un effet synergique concernant l'augmentation de la température de rétrécissement, l'effet le plus marqué étant obtenu avec le tannin de mimosa. L'effet positif de retannage à l'oxazolidine dérive d'une

réaction avec le tannin végétal. En effet, si on change l'ordre d'introduction des agents de tannage, à savoir tannage à l'oxazolidine et retannage au tannin végétal, on obtient des températures de rétrécissement du cuir beaucoup plus basses [*Covington et Shi, 1998*].

En étudiant la théorie de polymérisation de certaines résines développées pour le collage du bois [*Pizzi, 1992*], il est connu que la structure flavonoïde des tannins condensés est réactive à ce type de molécule. Il semblait donc intéressant d'exploiter la réactivité des anneaux A de type flavonoïde et l'hétérocycle C des tannins condensés pour envisager des réactions de polymérisation entre les fonctions hydroxyles de ces anneaux et l'oxazolidine, et en particulier avec les sites C6 et C8 de l'anneau A [*Pizzi et al., 1980*].

De la même manière, on a cherché à étudier la réaction entre l'oxazolidine et les tannins végétaux de type condensé par des techniques de chromatographie et d'analyse par Résonance Magnétique Nucléaire H RMN et C^{13} RMN. La catéchine a été utilisée comme modèle des tannins condensés et a permis de mettre en évidence la prédominance des réactions entre les sites C6 et C8 de l'anneau A de la catéchine avec le site C5 de l'oxazolidine par ouverture de l'anneau et réaction via l'intermédiaire de type N-méthylol comme le montre le schéma suivant [*Shi et al., 1999*] :

Document II.30. Réaction entre la catéchine et l'oxazolidine



Ainsi pour expliquer complètement le processus de tannage, le tannin végétal pénètre dans la matrice de collagène, forme des liaisons de type hydrogène [*Fraser et Trus, 1986*] et comble les interstices interfibrillaires de la matrice de collagène [*Haslam, 1997*]. Par élévation de la température, l'anneau de l'oxazolidine s'ouvre pour former un intermédiaire de type N-méthylol qui va réagir de préférence avec l'anneau A du tannin, permettant de former un réseau polymère. Dans ce cas, la nature polyphénolique du tannin constitue pour l'intermédaire N-méthylol une molécule plus réactive que ne le sont les liaisons peptides et les groupes de type amino présents dans le collagène. Globalement, un réseau polymère est formé entre la matrice de collagène et la matrice du tannin [*Shi et al., 1999*]. Des méthodes d'analyse par spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier permettent d'étudier et d'identifier les changements de la matrice de collagène au cours de ces différentes phases de tannage [*Bajza et al., 1997*].

II.8. Références bibliographiques :

Allcock, H.R. et Lampe, F.W. : *Contemporary polymer chemistry.* Prentice-Hall, New Jersey, 1990.

Baiocchi, C. et al. : *Synthetic tanning agents. Characterization, control of synthesis and assessment of correlations between product composition and tanning properties by reversed-phase high performance liquid chromatography.* Chromatographia, Vol. 28, No 7/8, October 1989.

Bailey, A.J. et al. : *The biological significance of the collagen crosslinks.* Nature (Lond.), 251, 105, 1974.

Bailey, A.J. et Paul, R.G. : *Collagen : a not so simple protein.* J. Soc. Leather Technol. Chem., 82, 104-110, 1998.

Bajza, Z. et al. : *Application of FT-infrared spectroscopy to the study of structural changes of leather during tannery processing.* J. Soc. Leather Technol. Chem., 81, 219-223, 1997.

Barnard, J. et Tandt, H. : Proceedings of the SLTC (S.A. Section), Annual Convention, 1998.

Bitcover, E.H. et al. : *Effect of effluent composition variables on flocculation of suspended solids in lime-sulfide unhairing effluents.* J. Amer. Leather Chem. Ass., 72, 426, 1977.

Bitcover, E.H. et al. : *Pilot-plant study of flocculation of suspended solids in lime-sulfide unhairing effluents.* J. Amer. Leather Chem. Ass., 75, 108, 1980.

Bosch, T. et al. (1) *: Influence of different retanning agents on the physical and structural properties of chrome leather.* J. Soc. Leather Technol. Chem., 83, 243-247, 1999.

Bosch, T. et al. (2) *: Optimisation of a retanning mixture for ovine full chrome leather.* J. Soc. Leather Technol. Chem., 83, 248-251, 1999.

Bosch, T. et al. (3) *: Thermal properties of ovine clothing leathers as a function of the retanning agents.* J. Soc. Leather Technol. Chem., 83, 296-299, 1999.

Bowes, J.H. : *Progress in leather science.* BLMRA, p. 527, 1948.

Brown, E.M. : *Effects of neutral salts on collagen structure and chromium-collagen interactions.* J. Amer. Leather Chem. Ass., 94, 59-67, 1999.

Brown, E.M. et al. : *A conformational study of collagen as affecting by tanning procedure procedures.* J. Amer. Leather Chem. Ass., 92, 225-233, 1997.

Cadahía, E. et al. : *Gel permeation chromatographic study of the molecular weight distribution of tannins in the wood, bark and leaves of Eucalytus spp.* Chromatographia, Vol. 42, No 1/2, 95-100, 1996.

CE No 1980 : *Règlement (CE) No 1980/2000 du Parlement Européen et du Conseil du 17 juillet 2000 établissant un système communautaire révisé d'attribution du label écologique.* Journal Officiel, No L 237, p 1-12, 21/09/2000.

Chagne, V. et al. : *Review of chrome tanning, Part I.* Leather, p 17-26, 1996.

Cheynier, V. et al. : *Size separation of condensed tannins by normal-phase-high-performance liquid chromatography.* Methods in enzymology, 299, 178-184, 1999.

Cockerham, L.E. : *Phenolic resin coatings.* US Patent,3,517,082, June, 23,1970.

Covington, A.D. et Shi, B. : *High stability organic tanning using plant polyphenols. Part 1. The interactions between vegetable tannins and aldehydic crosslinkers.* J. Soc. Leather Technol. Chem., 82, 64-71, 1998.

Covington, A.D. et Sykes, R.L. : The use of aluminium salts in tanning. Am. Leather Chem. Ass., 79, 72, 1984.

Covington, A.D. et Sykes, R.L. *: Tannages based on Aluminium (III) + Titanium (IV) complexes.* J. Am. Leather Chem. Ass., 82, 1, 1987.

Davies, J.H. et Scroggie, J.G. : *Theory and practise of direct chrome recycling.* Das Ledes, 4-22, 1980.

Donkin, M.J. et Pearce, J. : *Tannin analysis by near infrared spectroscopy.* J. Soc. Leather Technol. Chem., 79, 8-11, 1995.

Drewes, E. et Roux, D.G. *: Condensed tannins XV – Interrelations of flavonoid components in wattle-bark extract.* Biochem. J., 87(1), 167-172, 1963.

Ferg, E.E. et al. : *^{13}C NMR analysis method for urea-formaldehyde resin strength and formaldehyde emission.* J. Appl. Polym. Sci., Vol. 50, 907-915, 1993.

Ferrándiz-Gómez, T.P. et al. : *Effect of surface modifications of leather on its joint strength with polyvinyl chloride.* J. Adhesion Sci. Technol., Vol. 8, No 9, pp. 1043-1056, 1994.

Fraser, R.D.B. et Trus, B.L. : Bioscience Reports, 6, 221, 1986.

Garcia, R. et Pizzi, A. (1) : *Polycondensation and autocondensation networks in polyflavonoid tannins. I. Final networks.* J. Appl. Polym. Sci, vol 70, 1083-1091, 1998.

Garcia, R. et Pizzi, A. (2) : *Polycondensation and autocondensation networks in polyflavonoid tannins. II. Polycondensation versus autocondensation.* J. Appl. Polym. Sci, vol 70, 1093-1109, 1998.

Gill, G.E. : J. Soc. Leather Technol. Chem., 69, 99, 1985.

Goldfarb, J. : *Principles of combination tannage : chrome plus vegetable.* J. Amer. Leather Chem. Ass., 94, 79-83, 1999.

Gustavson, K.H. : J. Amer. Leather Chem. Ass., 50(12), 445, 1966.

Hancock, R.A. et al. : J. Soc. Leather Technol. Chem., 64(2), 32, 1980.

Harlan, J.W. et Feairheller, S.H. : *Chemistry of the crosslinking of collagen during tanning. Protein crosslinking : biochemical and molecular aspects*, (M. Friedman ed.) Advances in experimental medicine and biology, Vol 86A, p 425-440, 1977.

Haslam, E : J. Soc. Leather Technol. Chem., 81, 45, 1997.

Heidemann, E. : Leder, 42 (2), 21, 1991.

Hernandez, J.H. et Kallenberger, W.E. : Combination tannages with vegetable tannins and aluminium. J. Amer. Leather Chem. Ass., 79(5), 182, 1984.

Hofmann, K. et Glasser, W.G. : *Cure monitoring of an epoxy-amine system by dynamic mechanical thermal analysis (DMTA).* Thermochim. Acta, 166, 169-184, 1990.

Jurd, L. : *The hydrolysable tannins. In : wood extractives and their significance to the pulp and paper industries.* Hillis, W.E. Ed., Academic press, New York, London, 229-260, 1962.

Khan, M.S. et Jafri, S.R.H. : *Effects of chrome-syntan-vegetable combination retannage and polymerization (in situ) on the internal membrane of bovine stomachs for exotic leather.* Pak. J. Sci. Ind. Res., 41(1), 23-27, 1998.

Kallenberger, W.E et Hernandez, J.H. : *Preliminary experiments in the tanning action of vegetable tannins combined with metal complexes – Technical note.* J. Amer. Leather Chem. Ass., 78(8), 217, 1983.

King, H.G.C. et al. : J. Chem. Soc, 3234-3239, 1961.

Kirby, K.S. et al. : J. Soc. Leather Technol. Chem., 37, 283, 1953.

Kronick, P.L. et Cooke, P. : *Destabilization of collagen in hide and leather by anionic surfactants. II. Calorimetry of the reaction of collagen with sulfates.* J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys., Vol. 36, 805-813, 1998.

Kulvik, E. : *Chestnut wood tannin extract in plywood adhesives.* Adhesives Age, 19(3), 19-21, 1977.

Kulvik, E. : *Chestnut wood tannin extract as a cure accelerator for phenol-formaldehyde wood adhesives.* Adhesives Age, 20(3), 33-34, 1977.

Lollar, R.M. : *The mechanism of vegetable tannage.* O' Flaherty, F. ; Roddy, W.T. ; Lollar, R.M. (ed.), The chemistry and technology of leather, New York, Reinhold, pp. 201-219, 1958.

Madhan, B. et al. (1) : *Improvements in vegetable tanning – can acrylics be co-tanning agents.* J. Amer. Leather Chem. Ass., 96, 120-126, 2001.

Madhan, B. et al. (2) : *Tanning agent based on mixed metal complexes of aluminium and zinc.* J. Amer. Leather Chem. Ass., 96, 343-349, 2001.

Madhan, B. et al. : *A new chromium-zinc tanning agent : a viable option for less chrome technology.* J. Amer. Leather Chem. Ass., 97, 189-196, 2002.

Magerkurth et al. : Technicuir, 18(2), 9, 1984.

Masson, E. et al. (1) : *Comparative kinetics of induced radical autocondensation of polyflavonoid tannins. I. Modified and nonmodified tannins.* J. Appl. Polym. Sci, 60, 263-269, 1996.

Masson, E. et al. (2) : *Comparative kinetics of induced radical autocondensation of polyflavonoid tannins. III. Micellar reactions vs. Cellulose surface catalysis.* J. Appl. Polym. Sci, 60, 1655-1664, 1996.

Masson, E. et al. (3) : *Comparative kinetics of induced radical autocondensation of polyflavonoid tannins. II. Flavonoid units effects.* J. Appl. Polym. Sci, 64, 243-265, 1997.

Mayer, W. et al : Liebigs Ann. Chem., 707, 177-181, 1967a.

Mayer, W. et al : Liebigs Ann. Chem., 707, 182-189, 1967b.

Mayer, W. et al : Liebigs Ann. Chem., 721, 186-193, 1969.

Mayer, W. et al : Liebigs Ann. Chem., 747, 51-59, 1971a.

Mayer, W. et al : Liebigs Ann. Chem., 751, 60-68, 1971b.

Meikleham, N. et al. : *Induced accelerated autocondensation of polyflavonoid tannins for phenolic polycondensates : ^{13}C-NMR, ^{29}SI-NMR, X-Ray, et polarimetry studies and mechanism.* J.Appl. Polym. Sci.,54, 1827-1845, 1994.

Mercer T.A. : M. Sc. Thesis University of Witwatersrand Johannesburg, South Africa, 1993.

Mercer, T.A. et Pizzi, A. : *Considerations on the principles of preparation of melamine-urea-formaldehyde adhesive resins for particleboard.* Holzforschung und Holzverwertung, 46, 51-54, 1994.

Merlin, A. et Pizzi, A. : *An ESR study of the silica-induced autocondensation of polyflavonoid tannins.* J. Appl. Polym. Sci, 59, 945-952, 1996.

Miles, C.A. et al. : *The kinetics of the thermal denaturation of collagen in unrestrained rat tail tendon determined by differential scanning calorimetry.* J. Mol. Biol., 245, 437, 1995.

Muchy, B. et Castellu, C. : Bull. Assoc. France Chim. Ind. Cuired Doc. Sci-ettech. Ind. Cuir, 15, 101, 1953.

Muralidharan, D. : *Spectrophotometric analysis of catechins and condensed tannins using Ehrlich's reagent.* J. Soc. Leather Technol. Chem., 81, 231-233, 1997.

Na, G.C. : *Interactions of polyphenols and their derivatives with collagen : a model study of vegetable tannins.* J. Amer. Leather Chem. Ass., 83, 337, 1988.

Nakagawa, K. et Sugita, M. : *Spectroscopic characterisation and molecular weight of vegetable tannins.* J. Soc. Leather Technol. Chem., 83, 261-264, 1999.
Noferi, M. et al. : *Antioxidant characteristics of hydrolysable and polyflavonoid tannins : an ESR kinetics study.* J. Appl. Polym. Sci., Vol. 63, 475-482, 1997.

Pagola, M. et Ilharreborde, J.C. : *Copper salts tanning.* Bol. Tec. Ass. Quim. Esp., Vol. 33, No 1, 1-7, 1982.

Panangama, L.A. et Pizzi, A. : *A ^{13}C-NMR analysis method for MUF and MF resin strength and formaldehyde emission.* J. Appl. Polym. Sci., Vol. 59, 2055-2068, 1996.

Pizzi, A. : J. Macromol. Sci.-Rev. Macromol. Chem. C 18, 247-315, 1980.

Pizzi, A. : *Plant polyphenols.* Ed. R.W. Hermingway et P.E. Laks, Plenum Press, 1992.

Pizzi, A. : *Advanced wood technology.* Marcel Dekker, New York, 1994.

Pizzi, A. et al. : J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., 18 : 3 , 323, 1980.

Pizzi, A. et al. (1) : *Autocondensation-based , zero-emission, tannin adhesives for particleboard.* Holz Roh Werkstoff, 53, 201-204, 1995

Pizzi, A. et al. (2) : *Induced accelerated autocondensation of polyflavonoid tannins for phenolic polycondensates. II : cellulose effect et application.* J. Appl. Polym. Sci., 55, 929-933, 1995.

Pizzi, A. et Meikleham, N. : *Induced accelerated autocondensation of polyflavonoid tannins for phenolic polycondensates. III : CP-MAS ^{13}C-NMR of different tannins and models.* J. Appl. Polym. Sci, 55, 1265-1269, 1995.

Pizzi, A. et Stephanou, A. (1) : *A ^{13}C NMR study of polyflavonoid tanning adhesive intermediates. I : non colloidal performance rearrangements.* J. Appl. Polym. Sci, 51, 2109-2124, 1994.

Pizzi, A. et Stephanou, A. (2) : *A ^{13}C NMR study of polyflavonoid tanning adhesive intermediates. II : colloidal state reactions.* J. Appl. Polym. Sci, 51, 2125-2130, 1994.

Porter, L.J. : *The flavonoids.* J.B. Harborne, Ed., Chapman and Hall, London, 1988.

Priest, P.S. : Rev. Tech. Inds., Cuir 42, 161, 1950.

Qi, P.X. et Brown, E.M. : *Molecular modeling of N-terminal telopeptides of bovine type I collagen.* J. Amer. Leather Chem. Ass., 97, 235-242, 2002.

Rahman, M.A. et Abul Hossain, M. : *Studies on the effect of chrome on the properties of vegetable tanned leather.* Bangladesh J. Sci. Ind. Res. XXIX, No 1 , 28-33, 1994.

Rahman, M.A. et Mostaque Ahmed, M. : *Studies on the effect of retannage on the properties of chrome tanned leather.* Bangladesh J. Sci. Ind. Res. XXVIII, No 4 , 8-16, 1993.

Rama Mohana Rao, V. et al. : *Silica Tanning : Part IV. Studies of tanning combinations.* Leather Sci., Ind., Vol. 27, No 9, 283-290, 1980.
Riesen, R. et Sommeraurer, H. : Anal. Lab., 15, 30, 1983.

Roux, D.G. : J. Soc. Leather Trades' Chem., 39, 80, 1955.

Roux, D.G. : Phytochemistry, 11, 1219-1230, 1972.

Roux, D.G. et al. : *Structure stereochemistry and reactivity of natural condensed tannins as basis for their extended industrial application.* Appl. Polym. Symp. 28 (Proc. Cellul. Conf., 8th, 1974, Vol. 1), 335-353, 1975.

Roux, D.G. et al. : Appl. Polym. Symp. 28, 1365-1376, 1976.

Roux, D.G. et Paulus, E. : Biochem. J., 77, 315-320, 1960.

Roux, D.G. et Paulus, E. : *Condensed tannins VIII : The isolation and distribution of interrelated heartwood components of Schinopsis species.* Biochem. J., 78, pp 758-759 ; 80 ; 62-63, 1961.

Santiago, C.M. Jr. et al. : *Chromium from leather tanning effluent.* The Philippine Journal of Science, Vol. 122, No 1, 41-60, 1993.

Serra, A. et al. : *Carbonylic compounds for tanning.* Bol. Tec. AQEIC, Esp, Vol. 42, No 6, 246-257, 1991.

Seymour, R.B. et Carraher, C.E. : *Polymer chemistry, an introduction.* Dekker, New Yourk, 1992.

Sharp, B.W. : *Chrome recycling.* J. Amer. Leather Chem. Ass., 76, 24, 1981.

Shi, B. et al. : *High stability organic tanning using plant polyphenols. Part 2. The mechanism of the vegetable tannin-oxazolidine tannage.* J. Soc. Leather Technol. Chem., 83, 8-13, 1999.

Shi, B. et al. : *Ultrasonic removal of organic pollutants in tannery wastewater.* J. Amer. Leather Chem. Ass., 97, 98-101, 2002.

Slabbert, N.P. : Proc. XVI Congress of IULTCS, Versailles, Section II, 88, 1979.

Slabbert, N.P. : *The 1981 John Arthur Wilson Memorial Lecture : Mimosa-al tannages – an alternative to chrome tanning.* J. Amer. Leather Chem. Ass., 76, 231, 1981.

Slabbert, N.P. : *The basics of practical tanning systems reconciled with vegetable tanning theories.* J. Amer. Leather Chem. Ass., 94, 1-7, 1999.

Spahrmann, J. : *Direct and indirect recycling of tannery waste water.* J. Amer. Leather Chem. Ass.,74, 418, 1979.

Sparrow, N.A. et Russell, A.E. : J. Soc. Leather Technol. Chem., 66, 97, 1982.

Stephan, J.T. et Golick, A.J. : *Resorcinol formaldehyde resin 2-component adhesives for cellulose products.* US Patent, 3, 705, 832, Dec.12, 1972.

Tang, H.R. et al. : *Studies on commercial chestnut tannin extract.* XXI congreso de la IULTCS, 25-29 septiembre 1991, Barcelona, pp 1503-1526.

Terrel, G.C. : *Contribution of innovative combustion technology to chromium recovery.* J. Amer. Leather Chem. Ass., 27-34, August 1981.

Thompson, D. et Pizzi, A. : *Simple ^{13}C-NMR methods for quantitative determinations of polyflavonoid tannin characteristics.* J. Appl. Polym. Sci, 55, 107-112, 1995.

Tomita B. et Ono H. : J. Polymer.Sci.Chem., Ed.17,. 3205,1979.

Vychodilova, L. et Ludvik, J. : *Zirconium and titanium salts for letaher tanning : Part I. Zirconium tanning.* Kozarstvi, CSK, No 7, 190-194, 1991.

Vychodilova, L. et Ludvik, J. : *Zirconium and titanium salts for leather tanning : Part III. Titanium tanning.* Kozarstvi, CSK, No 5, 126-131, 1992.

Wilson, E.O. et al. : *The tanning action of aluminates.* J. Amer. Leather Chem. Ass., 30, 184, 1935.

Yin, S. et al. : . *Thermomechanical analysis of wood / aminoplastic adhesives joints cross-linking - UF, MUF, PMUF.* Holzforschung, 49, 575-580, 1995.

Zalacain, A. et al. : *Antiradical efficiency of different vegetable tannin extracts.* J. Amer. Leather Chem. Ass., 97, 137-142, 2002.

PARTIE III

MATERIEL ET METHODES

III.1. Description des matériaux utilisés :

III.1.1. Introduction :

Des matériaux et déchets naturels (tannins de différentes sortes et déchets lignocellulosiques) sont utilisés en tant que copolymères dans la formulation d'agents de tannage à base d'acide acrylique, de résines aminoplastiques (résines Mélamine Urée Formaldéhyde) ou de différents aldéhydes. Il est primordial de caractériser toutes ces matières premières de manière précise pour mieux comprendre les mécanismes réactionnels inhérents aux formations des copolymères et à leur rôle d'agent de tannage du cuir.

III.1.2. Description des matériaux naturels utilisés :

III.1.2.1. Tannin C :

Le tannin C est un tannin de type châtaignier (mélange de *Castanea vesca* et *Castanea sativa*) extrait de manière industrielle par traitement des copeaux et autres matériaux connexes de bois de châtaignier par de l'eau portée à 110 – 115 °C sous basse pression. L'extrait liquide ainsi obtenu est refroidi jusqu'à température ambiante et laissé décanter pendant environ 12 heures. Le liquide clair ainsi récupéré est ensuite atomisé à sec pour obtenir le tannin C en poudre. Les tannins issus de cette production, considérés comme étant les tannins de châtaignier standards commerciaux, sont de type pyrogallol.

III.1.2.2. Tannin CW :

Le tannin CW est à nouveau un extrait de tannin de châtaignier obtenu de la même façon et dans les mêmes conditions que le tannin C à la seule différente que l'on ajoute à l'extrait liquide avant atomisation environ 15 % de Tannin T 80 (décrit ci-dessous) et 1 % de bisulfite de sodium.

III.1.2.3. Tannin T 80 :

Plusieurs plantes de la famille des *Caesalpinacee* produisent des graines qui contiennent, quelquefois en proportion très importante, des substances de type tannin.

Le Tannin T 80 est issu de l'extraction des graines de *Caesalpina tinctoria*. Le tannin est récupéré sous forme liquide par une série d'extractions liquide/liquide avant d'être concentré et atomisé à sec en poudre. Les tannins contenus dans le tannin T 80 sont de type condensé , type catéchine. Ce produit, parce qu'il n'est pas extrait avec de l'eau, est classé dans les tannins extraits à l'éther.

III.1.2.4. Déchets issus de l'extraction des tannins de Tara :

Ce sont des produits secondaires issus de l'extraction très précieuse et très coûteuse des tannins de Tara et sont constitués des résidus des graines de Tara laissées après extraction. Ils sont principalement composés de cellulose, d'hémicelluloses, de carbohydrates polymères dégradés , de pectines et de lignine mais ils contiennent toujours une grande part (de masse moléculaire la plus élevée) de tannin de Tara reconnaissable à sa couleur très claire. Le tannin de Tara est un tannin polymère hydrolysable, de type polygallique. Les résidus qui ont été caractérisés et utilisés sont sous forme de tannins secs et tannins encore humides.

III.1.2.5. Bretax C :

C'est un déchet lignocellulosique issu des fabriques de pâte à papier, lignosulfonate de calcium obtenu par traitement de la lignine avec du bisulfite de calcium.

III.1.2.6. Novibond Na/Ca :

Ce sont des lignosulfonates de calcium et de sodium purifiés. Bien que fabriqués industriellement, ils sont utilisés dans cette étude principalement pour définir toute interaction susceptible d'exister entre tannins, résines copolymérisées et lignosulfonates en utilisant un produit mieux caractérisé et mieux défini.

III.1.2.7. Extraits de tannins de Mimosa et extraits de tannins de Quebracho :

Les extraits de tannins de quebracho et mimosa sont d'un type standard profisetinidine / prorobinetinidine la plupart du temps, utilisés en tant que tannins végétaux standards commerciaux. Le mimosa est extrait à l'eau à partir de l'écorce d'un acacia exotique commercialisé uniquement pour l'intérêt de son écorce (*Acacia mearnsii*, anciennement

mollissima, de Wildt), alors que le quebracho est extrait à l'eau (avec une addition en général de petites quantités de sulfite ou bisulfite de sodium solubilisé) et issu du bois d'espèces sauvages d'arbres d'Amérique du Sud, appelés arbres Quebracho (Schinopsis balansae, et Schinopsis lorentzii). De plus complètes études de leurs compositions existent déjà.

III.1.2.8. Peau à tanner de type Pickled Pelt :

C'est une peau prête à être tannée juste salée pour permettre sa conservation à l'état humide après la phase de déchaulage (voir paragraphe II.3.2.) fournie par notre partenaire italien. Il est impossible d'identifier de quelle partie de l'animal proviennent les différents morceaux de peau et notre étude s'affranchira donc de cette considération.

III.1.2.9. Peau à tanner de type Wet Blue :

Cette peau a subi un prétannage au chrome qui correspond à une proportion de 4.8 % de chrome sur la masse de peau. La dénomination « Wet Blue » est due à la couleur bleu clair que prend la peau après ce prétannage. Elle permet la conservation de la peau avant tannage, la peau restant à l'état humide (voir paragraphe II.3.3.3.4.). Elle est fournie par notre partenaire italien. Il est impossible d'identifier de quelle partie de l'animal proviennent les différents morceaux de peau et notre étude s'affranchira donc de cette considération.

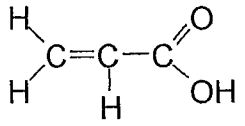
III.1.3. Description des matériaux synthétiques utilisés :

III.1.3.1. Résines acryliques :

III.1.3.1.1. Introduction :

L'élaboration des différentes formulations de résines acryliques à différents pourcentages d'acide acrylique est basée sur un protocole industriel de fabrication d'une résine à base d'un liquide appelé « liqueur noire » constituée de résidus ligno-cellulosiques titrés en concentration entre 36 et 40 %. On peut alors ajouter 5 à 10 % de tannin (ou autre matériau naturel) à cette préparation (voir mode opératoire en Annexes 2A).

Figure III.0. : Représentation de la molécule d'acide acrylique



Acide acrylique **(1)**

III.1.3.1.2. Principe de formation, polymérisation radicalaire :

- **Promoteur de radicaux** : peroxyde d'hydrogène (eau oxygénée) : H–O–O–H

- **Phase d'initiation (amorçage chimique):**

$H–O–O–H \rightarrow H–O^{\bullet}$ **(1)**

- **Phase de propagation (dans le cas de copolymères) :**

$Tannin–OH + H–O^{\bullet} \rightarrow Tannin–O^{\bullet} + H_2O$ **(2)**

$CH_2=CH–COOH + H–O^{\bullet} \rightarrow CH_2=CH–COO^{\bullet} + H_2O$ **(3)**

- **Phase de transfert (estérification du tannin):**

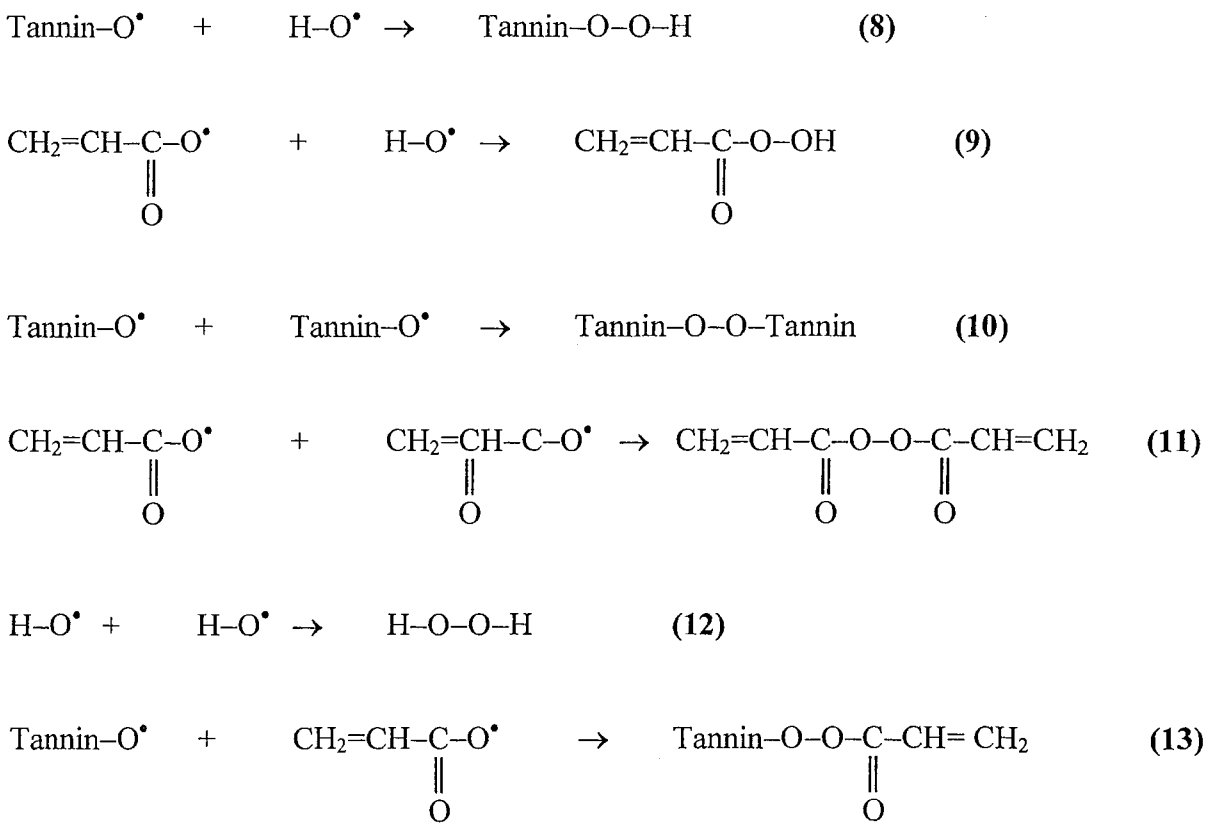
$$Tannin–O^{\bullet} + CH_2=CH–\underset{\underset{O}{\|}}{C}–OH \rightarrow Tannin–O–\underset{\underset{O}{\|}}{C}–CH=CH_2 + H–O^{\bullet} \quad \textbf{(4)}$$

$$CH_2=CH–\underset{\underset{O}{\|}}{C}–O^{\bullet} + Tannin–OH \rightarrow CH_2=CH–\underset{\underset{O}{\|}}{C}–O–Tannin + H–O^{\bullet} \quad \textbf{(5)}$$

$Tannin–O^{\bullet} + Tannin–OH \rightarrow Tannin–O–Tannin + H–O^{\bullet}$ **(6)**

$$CH_2=CH–\underset{\underset{O}{\|}}{C}–O^{\bullet} + CH_2=CH–\underset{\underset{O}{\|}}{C}–OH \rightarrow CH_2=CH–\underset{\underset{O}{\|}}{C}–O–\underset{\underset{O}{\|}}{C}–CH=CH_2 + H–O^{\bullet} \quad \textbf{(7)}$$

- **Phase de terminaison :**



Tannin–O• + H–O• → Tannin–O–O–H **(8)**

$CH_2=CH-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O^{\bullet}$ + H–O• → $CH_2=CH-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O-OH$ **(9)**

Tannin–O• + Tannin–O• → Tannin–O–O–Tannin **(10)**

$CH_2=CH-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O^{\bullet}$ + $CH_2=CH-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O^{\bullet}$ → $CH_2=CH-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O-O-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH=CH_2$ **(11)**

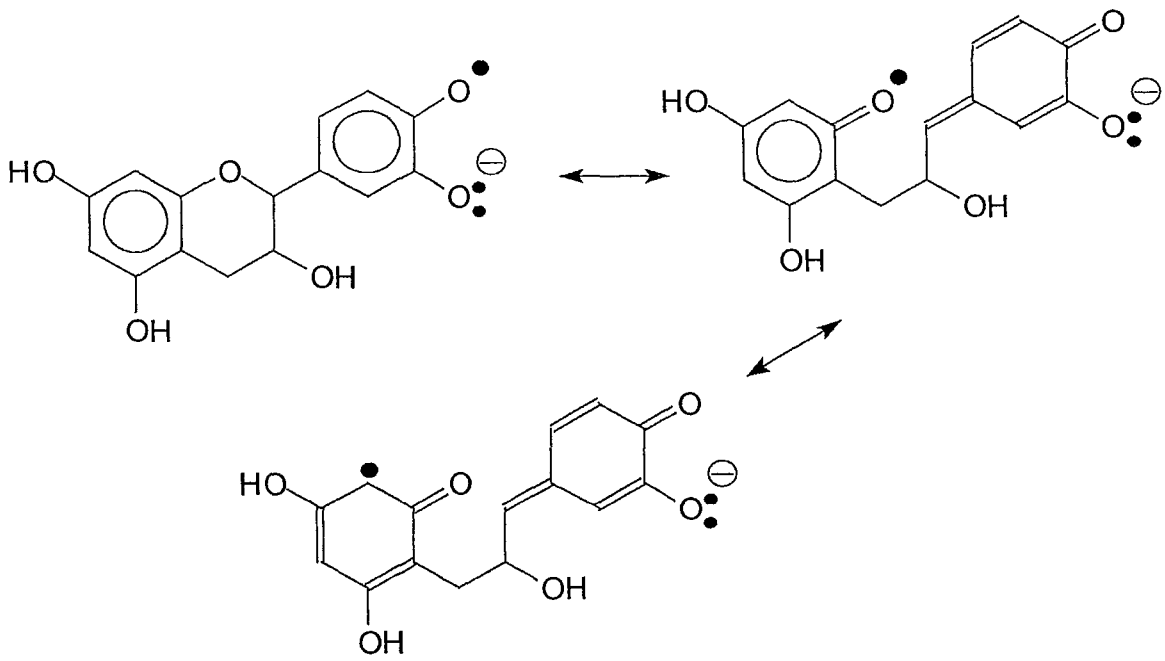
H–O• + H–O• → H–O–O–H **(12)**

Tannin–O• + $CH_2=CH-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O^{\bullet}$ → Tannin–O–O–$\underset{\underset{O}{\|}}{C}$–CH= CH_2 **(13)**

Le polymère grandit par réaction radicalaire et ramification du réseau à partir des fonctions hydroxyles disponibles sur le tannin (ou matériau naturel utilisé).

On peut préciser que la forme simplifiée Tannin–O• correspond en réalité à une forme détaillée possédant différents intermédiaires de Wheland. Le schéma ci-dessous montre quelques formes possibles [*Masson et al., 1996 ; Masson et al., 1997 ; Garcia et al., 1997*] :

Figure III.1. : Diverses représentations de la forme Tannin–O•



III.1.3.1.3. Nécessité de former des copolymères acide acrylique – matériaux végétaux, rôle des résines acryliques :

La réaction d'estérification entre les groupes hydroxyles des matériaux naturels à l'aide de l'acide carboxylique de l'acide acrylique est nécessaire à la fixation et à la formation d'un réseau tridimensionnel dans la peau, et par là nécessaire au tannage puisque l'acide acrylique seul peut juste se fixer sur les protéines de la peau sans conduire à la condensation et au développement d'un réseau ramifié, donc sans tanner le cuir.

III.1.3.1.4. Mode opératoire de la résine de type acrylique synthétisée au laboratoire :

La solution de peroxyde d'hydrogène (eau oxygénée) diluée utilisée est préparée à partir de peroxyde d'hydrogène à 35 % commercial que l'on dilue dans l'eau distillée dans les proportions peroxyde d'hydrogène : eau distillée 2 : 100 (en volume).
La concentration finale de la solution utilisée est donc de l'ordre de 0.7 %.

Dans un réacteur pourvu d'un agitateur mécanique et d'un réfrigérant, on charge le tannin en poudre, l'eau (1) et l'acide acrylique. L'ensemble est chauffé sous agitation vers 75 à 80 °C, une fois cette température atteinte le chauffage est coupé (l'agitation est maintenue pendant

toute la synthèse). On additionne progressivement la solution de peroxyde d'hydrogène (1) pendant 5 minutes en veillant à ce que l'exotherme n'atteigne pas une température supérieure à 90 °C. Une fois que la température atteint 85°C, on ajoute la solution de peroxyde d'hydrogène (2) et l'eau (2) lorsque la température dépasse les 90 °C. On chauffe alors à nouveau le réacteur pour stabiliser la température à 90°C. La quantité (3) de peroxyde d'hydrogène est alors ajoutée et le chauffage est stoppé lorsque la température dépasse les 90°C. On laisse refroidir entre 80 et 85°C, et à ce moment la quantité (3) d'eau est additionnée. On peut alors refroidir la résine à température ambiante, stocker la résine ainsi formée et déterminer ses caractéristiques physico-chimiques.

Tableau III.1. : Quantités des matières premières requises pour la synthèse de différentes résines acryliques (en grammes)

Matières premières	**Résine 5 % AA**	**Résine 10 % AA**	**Résine 15 % AA**	**Résine 20 % AA**	**Résine 50 % AA**	**Résine 100 % AA**
Tannin ou autre matériau naturel poudre	200	200	200	200	200	200
Eau (1)	80	80	80	80	80	80
Acide acrylique	10	20	30	40	100	200
Peroxyde d'hydrogène dilué à 0.7 % (1)	56	56	56	56	56	56
Peroxyde d'hydrogène dilué à 0.7 % (2)	12	12	12	12	12	12
Eau (2)	80	80	80	80	80	80
Peroxyde d'hydrogène dilué à 0.7 % (3)	12	12	12	12	12	12
Eau (3)	40	40	40	40	40	40

Divers matériaux naturels sont utilisés pour cette synthèse de résine acrylique : tannin de châtaignier C, tannin de châtaignier CW, tannin de quebracho, tannin de mimosa, dérivés lignocellulosiques (Bretax C), dérivés lignosulfonates (Novibond Na/Ca et Novibond Na non méthylolés), résidus de tannins de tara sec et résidus de tannins de tara humide. Il faut noter que pour ces deux formes de tannin de tara, il a été nécessaire d'ajouter une quantité

importante d'une solution de soude 0.75 N de manière à permettre la dissolution de ces matériaux. Cette opération a été effectuée avant l'addition dans le réacteur de synthèse.
Ainsi 42 formulations de résines acryliques ont été mises au point et analysées.

III.1.3.2. Résines Mélamine Urée Formaldéhyde (MUF) :

Des résines de type Mélamine Urée Formaldéhyde (MUF) de compositions différentes ont été utilisées en tant que copolymères de nature synthétique dans notre processus de tannage.

III.1.3.2.1. Résine MUF commerciale Lamelite :

Cette résine commerciale est fournie sous forme poudre avec un rapport molaire très élevé (M+U) : F 1 : 2.5 environ. Cette résine est déjà sous sa forme sulfitée. Sa formulation est détaillée ci-dessous.

Tableau III.2. : Quantités des matières premières requises pour la formulation de la résine MUF commerciale

Matières premières	Masse (g)
Mélamine	126
Urée	30
Solution de bisulfite de sodium 25 %	30
Formaldéhyde 30 %	240
Solution de soude 50 %	0.2
Monoéthanolamine	40
Sulfate de sodium anhydre	25

Dans un réacteur muni d'un réfrigérant, d'une agitation et d'un système de chauffage, on introduit la mélamine, l'urée, le formaldéhyde et le bisulfite de sodium. On vérifie que le pH initial est situé aux alentours de 9 et si nécessaire on ajoute la solution de soude. On chauffe l'ensemble à 80 °C sous agitation, il faut environ 15 minutes pour atteindre cette température, et on maintient alors la température pendant 45 minutes. Après cette période, on ajoute la monéthanolamine pour stabiliser la résine, l'ensemble étant et devant rester limpide. La

réaction est légèrement exothermique. Après 2 à 3 minutes on refroidit l'ensemble à température ambiante. Il faut environ 10 minutes pour passer de 85 à 40 °C. Pendant la phase de refroidissement, on ajoute le sulfate de sodium anhydre qui permet de faciliter l'atomisation en poudre du produit mais diminue la stabilité de la résine liquide car la résine sera plus sensible à l'attaque par l'eau dans le réseau final. On peut alors procéder à l'atomisation de la résine liquide qui sera stockée sous forme poudre.

III.1.3.2.2. Résines à bas taux de mélamine et de formaldéhyde synthétisées au laboratoire :

III.1.3.2.2.1. Introduction :

L'étude a été menée sur l'élaboration de formulations diverses, jouant à la fois sur le rapport molaire (nombre de moles de mélamine + urée) : nombre de moles de formaldéhyde que l'on notera (M+U) : F et aussi sur le rapport massique de mélamine par rapport à la quantité d'urée encore noté m_M / m_U. Ainsi, 4 rapports molaires et 3 rapports massiques différents ont été étudiés, conduisant à l'élaboration de 12 résines MUF de formules différentes (voir tableau III.3 ci dessous).

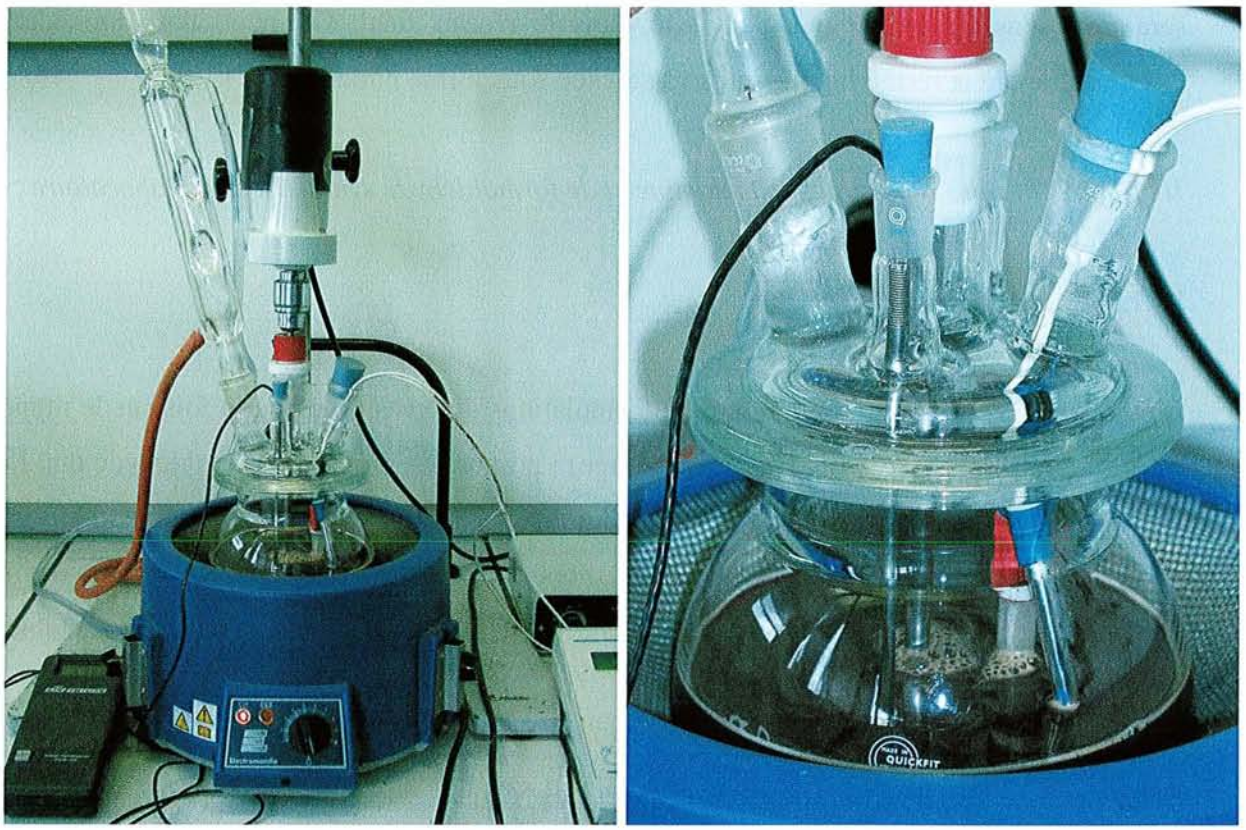
Tableau III.3 : Différentes formulations de résines MUF

Dénomination de la résine	**Rapport molaire (M+U) : F**	**Rapport massique m_M / m_U**
MUF 1 : 2.5 47/53	1 : 2.5	47/53
MUF 1 : 1.8 47/53	1 : 1.8	47/53
MUF 1 : 1.5 47/53	1 : 1.5	47/53
MUF 1 : 1.2 47/53	1 : 1.2	47/53
MUF 1 : 2.5 30/70	1 : 2.5	30/70
MUF 1 : 1.8 30/70	1 : 1.8	30/70
MUF 1 : 2.5 20/80	1 : 2.5	20/80
MUF 1 : 1.8 20/80	1 : 1.8	20/80

Toutes ces résines sont basées sur le même mode opératoire, on fera varier uniquement la quantité des matières premières utilisées.

III.1.3.2.2.2. Mode opératoire de la synthèse d'une résine MUF 1 : 1.8 47/53 :

Figure III.2 : Réacteur de synthèse muni d'un système d'agitation mécanique et de chauffage, pH et température contrôlés



Les résines MUF ont été préparées en utilisant un système de synthèse de type séquentiel [*Mercer et al., 1994 ; Pizzi, 1994*]. Cette procédure, schématisée en figure III.2., est décrite ici :

Dans un ballon pourvu d'un réfrigérant, on additionne 244.3 parts de formurée (précondensat à base de formaldéhyde stabilisé par de l'urée dont la proportion en masse est de 54 % de formaldéhyde, 23 % d'urée et 23 % d'eau), 32.5 parts d'urée et 68.5 parts d'eau. Le pH est porté à 10 – 10.4 à l'aide d'une solution de soude. L'ensemble est porté sous agitation magnétique à une température de reflux voisinant les 92-93 °C (le contrôle de la température et du pH a été réalisé tout au long de la synthèse). Pendant la réaction, le pH diminue par lui même pour atteindre un pH approximatif de 7 (suivant les formulations) au bout de 1 heure 30 (ne jamais descendre sous un pH de 5). Si après 1 heure 30, le pH est toujours très supérieur à 7, on ajoute quelques gouttes d'acide formique à 99 %.

On utilise alors une solution de soude à 22% pour amener le pH à 9.5 puis on ajoute 94.6 parts de mélamine préalablement dissoutes dans 43.9 parts d'eau et également 2 parts de diméthylformamide. La température est maintenue à reflux à 93°C, et la tolérance à l'eau (quantité d'eau limite que l'on peut ajouter à une quantité fixée de résine pour obtenir le trouble laiteux de la résine, cette résine étant normalement limpide. Le rapport de la quantité d'eau ajoutée pour obtenir le point de trouble sur la quantité de résine initiale est la tolérance à l'eau, que l'on exprime en pourcentage) est contrôlée toutes les 10 minutes, pendant que le pH (ainsi que la tolérance à l'eau) diminue par lui même, jusqu'à atteindre une tolérance à l'eau de 200 à 180 % (pH entre 7 à 8). On ajoute alors à la solution une seconde quantité d'urée, 16.2 parts, et le pH est à nouveau ajusté à 9.5. La réaction est ainsi poursuivie jusqu'à atteindre une tolérance à l'eau de 150 % ou moins. Le pH est à nouveau amené à 9.5 et la résine est refroidie et peut alors être stockée.

Tableau III.4. : Bilan des quantités de matières premières pour différentes formulations de résines MUF

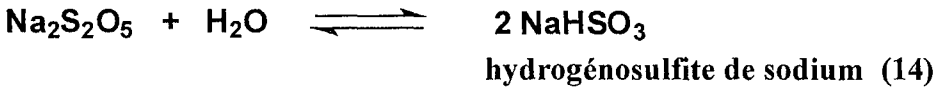
masse totale de résine : 500 g, pourcentage d'eau dans la résine finale : 33,7 %								
masse (g) formurée	**masse urée (g)**	**Masse eau (g)**	**masse (g) mélamine**	**Masse eau (g)**	**masse urée (g)**	**ratio molaire (M+U) : F**	**ratio massique M/U (%)**	**aspect**
293,87	15,55	59,04	81,90	41,87	7,77	**1 ; 2,5**	**47/53**	
244,29	32,53	68,46	94,62	43,85	16,24	**1 ; 1,8**	**47/53**	
218,07	41,53	71,36	101,34	46,96	20,74	**1 ; 1,5**	**47/53**	
187,83	51,86	83,53	109,08	41,77	25,93	**1 ; 1,2**	**47/53**	
310,81	28,71	64,68	49,11	32,34	14,35	**1 ; 2,5**	**30/70**	
260,75	49,00	72,35	57,23	36,18	24,50	**1 ; 1,8**	**30/70**	
233,84	59,90	76,48	61,59	38,24	29,95	**1 ; 1,5**	**30/70**	
202,50	72,61	81,28	66,66	40,64	36,30	**1 ; 1,2**	**30/70**	**trouble**
319,75	35,68	63,31	31,78	31,65	17,84	**1 ; 2,5**	**20/80**	**trouble**
269,53	57,84	71,01	37,20	35,50	28,92	**1 ; 1,8**	**20/80**	
242,34	69,84	75,17	40,14	37,59	34,92	**1 ; 1,5**	**20/80**	**trouble**
210,49	83,89	80,06	43,58	40,03	41,95	**1 ; 1,2**	**20/80**	**trouble**

Néanmoins, il n'a pas été possible de contrôler la tolérance à l'eau pour quatre formulations, qui ont présenté un aspect trouble dès le début de la synthèse. Ceci est du à la trop faible proportion de formaldéhyde utilisée en rapport au ratio massique très élevé en faveur de

l'urée. C'est la raison pour laquelle l'étude a finalement été menée sur huit formulations de résines MUF au lieu de douze.

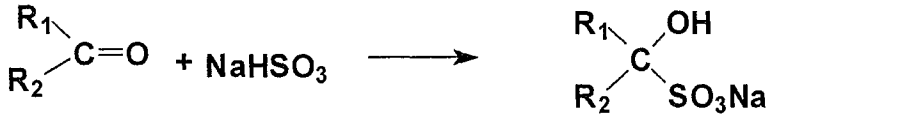
III.1.3.2.2.3. Procédé de sulfonation des résines MUF :

Dans le cas de l'industrie du tannage du cuir, il est nécessaire de réaliser une étape supplémentaire dans la synthèse des résines MUF, la sulfonation qui aide à solubiliser la résine de manière à faciliter sa pénétration dans la peau pendant le tannage. La sulfonation n'est pas utilisée dans l'industrie des adhésifs car elle diminue la résistance à l'eau des résines. On ajoute à la résine MUF précédemment synthétisée du bisulfite de sodium sous forme poudre qui se décompose dans l'eau selon la réaction suivante :



hydrogénosulfite de sodium (14)

L'hydrogénosulfite de sodium réagit sur les fonctions cétones et aldéhydes de la résine MUF mais également et surtout sur le formaldéhyde libre qui n'a pas réagi lors de la synthèse. Le formaldéhyde en excès se trouve alors piégé par l'hydrogénosulfite de sodium par la réaction de combinaison bisulfitique encore appelée sulfonation :



Hydrosulfonate (15)

Dans le cas du formaldéhyde, R_1 = H et R_2 = H. Il y a alors formation d'un précipité blanc d'où l'aspect laiteux de la résine MUF sulfitée.

Pratiquement, on ajoute à la résine précédemment synthétisée 7 % d'une solution de bisulfite de sodium à une concentration de 40 % sur la masse totale de résine et on laisse l'ensemble sous agitation pendant 30 minutes à 30°C.

III.1.3.3. Oxazolidine, Syntan BA 6 , Clarotan, Méthylal :

- L' oxazolidine (Neosyn TX, Hodgson Chemicals) est un agent de tannage utilisé dans l'industrie du cuir pour un tannage de type aldéhyde (voir bibliographie).
- Le syntan BA 6 est un tannin synthétique.
- Le clarotan (Tanac, Brésil) est un extrait de tannin commercialisé sous forme poudre issu du tannin de mimosa, qui a été décoloré chimiquement et qui confère aux cuirs une couleur claire.
- Le méthylal, aussi appelé diméthoxyméthane ou méthylène diméthylether, appartient à la famille des acétals et il est synthétisé à partir du méthanol et du formaldéhyde. Sa formule chimique est $CH_3O - CH_2 - OCH_3$.

  Le méthylal est un solvant transparent, très volatile avec un bas point d'ébullition, une basse viscosité et il possède un excellent pouvoir dissolvant.

  Il est complètement miscible dans les solvants organiques et partiellement dans l'eau (> 33%), mais en présence d'alcool ou de solvant polaire, le méthylal est complètement miscible dans l'eau. Il ne forme pas de peroxydes et il n'a pas besoin d'être stabilisé.

  Il réagit par chlorométhylation, méthoxyméthylation, transacétalisation et méthylènation.

  Le méthylal est normalement très stable. En présence d'eau, il est stable dans un milieu neutre et basique. En milieu acide, il n'y a pas hydrolyse si le pH est supérieur à 4.5 – 5. S'il y a hydrolyse acide il devient source de méthanol et de formaldéhyde, mais seulement pour une valeur de pH supérieur à 1 [*Pizzi et al., 2002*]. Cela signifie que le méthylal ne contribue pas à l'émission de formaldéhyde dans les résines MUF et UF. Le pH de durcissement de ces résines est compris généralement entre 3 et 4 dans le but de ne pas avoir une dégradation du substrat lignocellulosique. Il est utilisé dans la fabrication des résines MUF et UF pour l'amélioration de leurs performances mécaniques [*Zanetti et al., 2002*].

  En accord avec les résultats reportés par l'EPA (Environmental Protection Agency), il est classé comme substance non toxique [*NIOSH ; Lambiotte, 1999*].

  Le méthylal est aussi un produit écologique, biodégradable, aucun effet n'a été mis en évidence en termes de bactéries, daphnies, poissons ou algues vertes.

III.2. Procédure de tannage pour copolymères tannin – acide acrylique

Deux méthodes de tannage ont été définies :

- Méthode de tannage à deux bains :

On définit un pourcentage T de tannin ajouté avec T = 50 / (X + 100) où X est le pourcentage d'acide acrylique ajouté sur la quantité de tannin dépendant de la formulation choisie. Dans tous les cas, le pourcentage de l'agent de tannage est égal à 50 %. Dans un premier temps, la peau et le pourcentage X d'acide acrylique sont laissés sous agitation dans un tambour en rotation à température ambiante pendant 4 heures puis le pourcentage T de tannin défini ainsi que 300 % d'eau (calculée sur la masse de peau) sont additionnés à l'ensemble précédent et laissés toute la nuit sous agitation dans un tambour en rotation à température ambiante.

- Méthode de tannage à un seul bain :

50 % (masse de peau / masse sèche de produit) de résine acrylique formulée au laboratoire et 300 % d'eau sont placés avec la peau à tanner sous agitation dans un tambour en rotation à température ambiante pendant une nuit.

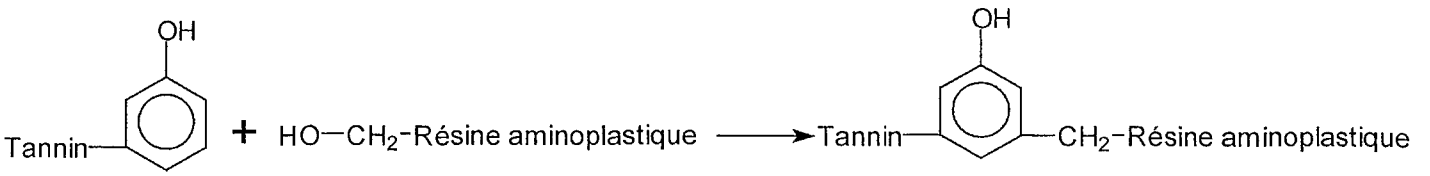
Pour ces deux méthodes, le traitement s'achève par un contrôle du pH, l'addition d'une petite quantité de Clarotan, et les cuirs ainsi tannés sont lavés et laissés à sécher.

Sur chaque échantillon, on réalise la détermination de la température de rétrécissement et des tests de résistances à la lumière et à la chaleur.
Il est important de signaler que tous les cuirs réalisés sont juste tannés et ne prennent pas en compte les phases de corroyage et finissage : il n'y a donc ni traitement par des matières grasses, ni teinture.

III.3. Essais préliminaires de tannage pour les copolymères tannin / résine MUF :

III.3.1. Principe de réaction entre le tannin et la résine aminoplastique :

Principe de réaction entre le tannin et la résine aminoplastique :



(16)

La formation du réseau tridimensionnel se fait par réactions d'enchevêtrement entre les différents sites réactifs du tannin et les groupes méthylols de la résine aminoplastique [*Cremonini, et al., 1996*].

III.3.2. Essais préliminaires de tannage avec les tannins végétaux et une résine commerciale MUF (Lamelite) :

III.3.2.1. Présentation des méthodes :

Les expériences initiales réalisées sur les tannins végétaux avec la résine MUF sulfonée, ont été menées à l'aide d'une résine MUF sulfonée commerciale sous forme poudre. Cette résine, Lamelite, est produite par la société ChemieLinz, et possède un ratio molaire (amine + amide) : formaldéhyde de 2.5 et une proportion en masse de mélamine vis à vis de l'urée d'environ M : U = 80 : 20. C'est au fond une résine mélamine presque pure avec une quantité très petite d'urée copolymérisée, et parce que cette proportion en mélamine est très élevée, c'est une résine actuellement très coûteuse. Les résines mélamine de ce type ne sont plus utilisées depuis très longtemps dans d'autres domaines que le tannage du cuir. La performance relativement faible qui a été observée par la suite pour cette résine et le taux très élevé de mélamine montrent que cette résine est une formulation très ancienne, une formulation qui devrait être considérée comme complètement obsolète à ce jour. Ceci s'est révélé être effectivement le cas, non pas pour une faute particulière de son producteur, mais parce qu'à partir du moment où cette résine a été introduite sur le marché du tannage du cuir (on peut évaluer, d'après le type de formulation, que cette résine a environ 30 ans d'âge), elle a acquis la réputation d'être une résine performante (ce qu'elle fut alors). La vision très conservatrice des petites entreprises telles que sont les tanneries et leur manque de connaissance du fonctionnement des résines à base de mélamine ont fait le reste, empêchant toute introduction sur le marché du cuir de formulations de résines à base de mélamine plus modernes, plus efficaces, plus performantes et moins chères.

Cette situation constitue une grande potentialité de progression réelle par notre utilisation de résines innovantes.

Les expériences initiales ont été réalisées en traitant simplement des peaux humides de vache juste salées (« pickled pelts ») avec un tannin de quebracho sulfité (Indusol ATO) sous forme poudre dissous à 15 % dans l'eau distillée et avec une solution aqueuse de résine commerciale mélamine Lamelite en concentration 20 %.
Les deux méthodes suivantes ont été utilisées :

- ***Méthode III.3.2.1.1.*** :

a. Test à blanc : seule la solution aqueuse de quebracho dans une proportion de 25 % en masse d'extrait de tannin par rapport à la masse de peau humide a été utilisée comme agent de tannage, dans un tambour en rotation pendant 16 heures à température ambiante.

b. La solution aqueuse de tannin de quebracho sulfité dans une proportion de 25 % en masse d'extrait de tannin par rapport à la masse de peau humide a été utilisée à température ambiante pendant 16 heures dans un tambour en rotation suivie d'un traitement d'une heure par une solution de résine Lamelite à une proportion de 10% en masse de résine sèche sur la masse d'extrait de tannin sec (soit 2.5% sur la masse de peau humide) ajoutée à la solution de tannin dans le tambour en rotation avec la peau. Le cuir ainsi produit a ensuite été lavé à l'eau et laissé sécher (après avoir expurgé l'eau en excès).
c. L'addition à la peau des mêmes proportions des solutions d'extrait de tannin et de résine mélamine Lamelite sont détaillées au point précédent , mais cette fois-ci, l'introduction des deux agents de tannage est simultanée et ils sont laissés la nuit durant avec la peau dans le tambour en rotation.

- ***Méthode III.3.2.1.2.*** :

Les mêmes procédures que celles indiquées dans la méthode III.3.2.1.1. précédentes sont appliquées, mais à une température de 50°C au lieu de la température ambiante.

- ***Méthode III.3.2.1.3.*** :

Comme précédemment, sauf que l'on change les proportions relatives en extraits de tannin végétal et en résine mélamine.

III.3.2.2. Premier essai :

Tableau III.5. : Quantités des matières premières utilisées pour la première campagne de tannage

Numéro de l'échantillon	**Echantillon n° 1**	**Echantillon n° 2**	**Echantillon n° 3**
Masse de peau salée mouillée (g)	145.8	156.27	158.08
Masse de tannin ajoutée (g)	36.45	39.06	39.52
Masse de solution aqueuse à 15 % de tannin (g)	243	260.4	263.47
Masse de résine Lamelite solide additionnée (g)	-	3.906	3.95
Masse de solution aqueuse à 20% de Lamelite (g)	-	19.53	19.75
Addition de traces de Clarotan	oui	oui	oui
Méthode appliquée	III.3.2.1.1.b.	III.3.2.1.1.b.	III.3.2.1.1.c.
Commentaires	Contrôle : Clarotan utilisé seul à la place de la résine Lamelite	Clarotan additionné au début de la première période du process	Clarotan additionné au début de la première période du process
pH en fin de tannage	3.0	3.6	3.4

III.3.2.3. Deuxième essai :

Tableau III.6. : Quantités des matières premières utilisées pour la deuxième campagne de tannage

Numéro de l'échantillon	**Echantillon n° 4**	**Echantillon n° 5**	**Echantillon n° 6**
Masse de peau salée mouillée (g)	72.87	55.71	75.51
Masse de tannin ajoutée (g)	18.218	13.92	18.87
Masse de solution aqueuse à 15 % de tannin (g)	121.45	92.8	125.8
Masse de résine Lamelite solide additionnée (g)	-	1.39	1.88
Masse de solution aqueuse à 20% de Lamelite (g)	-	6.95	9.4

Addition de traces de CLAROTAN (extrait de tannin clarifié)	Oui	Oui	oui
Méthode appliquée	III.3.2.1.1.b	III.3.2.1.2.	III.3.2.1.2.
Commentaires	Contrôle : Clarotan utilisé seul à la place de la résine Lamelite, additionné à la fin de la dernière période suivie de 30 minutes de lavage du cuir à l'eau	Une heure à 50 °C, pH ajusté à 4.0 par addition de 2 mL de soude 0.5 N. Clarotan et 20 mL d'acide formique à 10 % additionné à la fin de la dernière période suivie de 30 minutes de lavage du cuir à l'eau	Une heure à 50 °C, pH ajusté à 5.0 par addition de 11 mL de soude 0.5 N. Clarotan et 20 mL d'acide formique à 10 % additionné à la fin de la dernière période suivie de 30 minutes de lavage du cuir à l'eau
pH en fin de tannage	2.9 avant l'addition de Lamelite	4.0	5.0

III.3.3. Essais initiaux avec MUF expérimentales :

Dans ces essais initiaux, les résines MUF de ratio massique M : U 47 : 53 et de rapport molaire (M+U) : F de 1 : 1.5 et 1 : 1.8 ont toutes deux été testées.

Les expériences initiales ont été réalisées en utilisant des peaux de vache salées mouillées (« pickled pelts ») que l'on va tanner à l'aide d'un tannin de quebracho sulfité (Indusol ATO) ou d'un extrait de tannin de châtaignier standard, l'un ou l'autre mis en solution aqueuse à une concentration de 15 % et à l'aide d'une résine MUF sulfonée en solution aqueuse à une concentration de 60 %.

En prenant en compte le fait que le pourcentage total d'agent de tannage, tannin et résine MUF confondus, est de 27.5 % sur la masse de peau utilisée, on peut faire varier les proportions relatives d'extrait de tannin et de résine MUF sulfonée comme ce qui suit :

Extrait de Tannin / résine MUF = 10 : 1 → 25 % de tannin : 2.5 % de résine MUF

Extrait de Tannin / résine MUF = 10 : 2 → 22.9 % de tannin : 4.6 % de résine MUF

Extrait de Tannin / résine MUF = 10 : 5 → 18.3 % de tannin : 9.2 % de résine MUF

Tableau III.7. : Quantités des matières premières utilisées pour le tannage de type tannin de Quebracho + résine MUF de ratio molaire 1.5

Composition de l'échantillon	**25 % tannin + 2.5 % MUF**	**25 % tannin + 5 % MUF**	**25 % tannin + 10 % MUF**	**22.9 % tannin + 4.6 % MUF**	**18.3 % tannin + 9.2 % MUF**
Masse de peau salée mouillée (g)	71.96	75.02	77.48	84.10	85.46
Masse de tannin ajoutée (g)	17.99	18.76	19.37	19.25	15.65
Masse de solution aqueuse à 15 % de tannin (g)	120	125.06	129.13	128.33	104.33
Masse de résine sèche MUF additionnée (g)	1.80	3.751	7.75	3.85	7.83
Masse réelle de résine MUF (avec 40 % eau) additionnée (g)	2.99	6.25	12.91	6.41	13.05
Masse d'acide formique à 85 % dilué 1 : 10 ajoutée	0.84 g	0.88 g	0.77 g	0.84 g	0.85 g
pH fin de tannage	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0

Tableau III.8. : Quantités des matières premières utilisées pour le tannage de type tannin de Quebracho ou de châtaignier + résine MUF de ratio molaire 1.8

Composition de l'échantillon	**22.9 % tannin + 4.6 % MUF**	**18.3 % tannin + 9.2 % MUF**	**22.5 % tannin + 5 % MUF**	**17.5 % tannin + 10 % MUF**
Masse de peau salée mouillée (g)	89.89	85.68	71.15	83.85
Masse de tannin ajoutée (g)	20.58	15.69	16.00	14.67
Masse de solution aqueuse à 15 % de tannin (g)	137.2 quebracho	104.6 quebracho	106.7 châtaignier	97.8 châtaignier
Masse de résine sèche MUF additionnée (g)	4.12	7.84	3.55	8.39
Masse réelle de résine MUF (avec 40 % eau) additionnée (g)	6.86	13.06	5.91	13.98
Masse d'acide formique à 85 % dilué 1 : 10 ajoutée	0.90 g	0.86 g	0.71 g	0.84 g
pH en fin de tannage	3.0	3.0	3.0	3.0
Température de rétrécissement (°C)	78	82	66	70

Tableau III.9. Quantités des matières premières utilisées pour le tannage pour différents types de tannin + résine MUF de ratio molaire 1.8

Composition de l'échantillon	17.5 % tannin + 10 % MUF	22.5 % tannin seul (contrôle)	27.5 % tannin seul (contrôle)	25 % Syntan BA 6 seul
Masse de peau salée mouillée (g)	90.34	56.74	67.28	73.10
Masse de tannin ajoutée (g)	7.91 + 7.91 châtaignier + Syntan BA 6 sulfoné	12.77 châtaignier	15.60 châtaignier	18.27 Syntan BA 6
Masse de solution à 15 % de tannin naturel (+ masse de solution de Syntan à 48.5 %)	44.83 g + 16.31 g châtaignier + Syntan BA 6 sulfoné	85.13 g châtaignier	104 g châtaignier	37.68 g Syntan BA 6
Masse de résine sèche MUF additionnée (g)	9.03	-	-	-
Masse réelle de résine MUF (avec 40 % eau) additionnée	15.06 g	-	-	-
Masse d'acide formique à 85 % dilué 1 : 10 ajoutée	0.90 g	0.57 g	0.67 g	0.73 g
pH en fin de tannage	3.0	3.0	3.0	3.0
Température de rétrécissement (°C)	74	62	70	70

III.3.4. Essais préliminaires de tannage utilisant les tannins végétaux et les résines MUF expérimentales :

III.3.4.1. Introduction :

Au vu des résultats assez médiocres obtenus avec la résine commerciale Lamelite, il a été décidé d'essayer les formulations de résines MUF mises au point au laboratoire pour le matériau bois à l'origine et qui constituent actuellement les résines les plus performantes du marché européen. Ces formulations sont restées les mêmes pour notre étude de tannage, à la seule différence qu'une étape de sulfonation de la résine a été ajoutée en fin de synthèse de manière à augmenter la solubilité de la résine en vue de la pénétration dans la peau. Les différentes formulations sont détaillées dans un autre paragraphe et déjà publiées [*Pizzi, 1994*]

III.3.4.2. Méthode de tannage :

La méthode de tannage utilisée est la suivante : la solution d'extrait de tannin est réalisée au pourcentage déterminé auparavant (masse d'extrait sec sur masse de peau humide). La peau est tannée la nuit durant, à température ambiante, dans un tambour mis en rotation sous agitation mécanique continue. 100 mL d'eau ont ensuite été ajoutés et le pH ajusté et la résine MUF ajoutée. Le pH est amené à 5 et le processus de tannage est poursuivi pendant une heure à 50°C sous agitation continue. 1 % d'acide formique commercial à 85 % dilué à 10 % qui aide à la fixation de la résine MUF et 1% de Clarotan, pour donner une couleur plus claire au cuir ont été ensuite ajoutés, le cuir ainsi formé est ensuite lavé à l'eau pendant 30 minutes puis débarrassé de l'eau en excès et laissé sécher.
Encore une fois, il est important de signaler que tous les cuirs réalisés sont juste tannés et ne prennent pas en compte les phases de corroyage et finissage : il n'y a donc ni traitement par des matières grasses, ni teinture.

III.4. Essais de tannage systématiques :

III.4.1. Plan d'expérience des essais de tannage systématiques :

III.4.1.1. Introduction :

En tenant compte des résultats très encourageants des essais préliminaires de tannage, un plan d'expérience multifactoriel a été conçu pour déterminer l'importance et la relation d'effets différents sur les résultats finaux. Les facteurs examinés sont aussi bien des paramètres de procédure que des paramètres liés à la préparation ou à la formulation. On peut noter que tous les essais de cette étude sont réalisés avec des peaux salées encore mouillées (« pickled pelts »), de manière à éliminer totalement l'utilisation de chrome dans la procédure de tannage. Les paramètres qui varient sont les suivants :

III.4.1.2.Type de tannin végétal sous forme poudre :

- Tannin hydrolysable : châtaignier standard (châtaignier C)
- Tannins flavonoïdes : quebracho standard sulfité (Indusol Ato)
  mimosa standard (Tanac Weibull)

III.4.1.3. Pourcentage massique M : U de la résine MUF :

- 47:53
- 30:70
- 20:80

III.4.1.4. Ratio molaire F : (M+U) de la résine MUF :

- 2.5
- 1.8
- 1.5
- 1.2
- (1.0-1.1)
- (0.7-0.8)

Les résines MUF basées sur les ratios molaires entre parenthèses ont été préparées et caractérisées mais non utilisées dans le processus de tannage puisque les essais préliminaires indiquaient clairement que les ratios molaires les plus élevés donnent des cuirs bien meilleurs que ceux à très faibles ratios.

III.4.1.5. Proportion tannin végétal : résine MUF (solide : solide, en masse) :

- 90:10
- 75:25
- 50:50

III.4.1.6. pH final de la solution en fin de tannage :

Alors que le pH normal de tannage est acide, aux alentours de 5, quelques essais ont été réalisés à pH 8 et même 9.5.

III.4.2. Procédure de tannage :

La procédure de tannage, l'ordre respectif d'introduction des différents agents de tannage ainsi que les températures des bains de tannage sont restés constants en relation avec ce qui a été déterminé lors des essais préliminaires en considérant les essais les meilleurs aussi bien en terme de résultats que d'un côté pratique. La procédure exacte, les différentes étapes et l'ordre d'introduction des constituants sont les suivants :

Après avoir pesé la peau dont la masse sera de **x** grammes, la solution de tannage est préparée en mélangeant **1.6 x** grammes d'eau avec une quantité **y** de tannin. On mélange et on ajuste le pH à 5 ou 8 par addition d'une solution de soude concentrée 1 N. La peau est placée dans un récipient fermé de capacité de 1L à base rectangulaire de manière à ce que la peau soit projetée de manière régulière sur les parois et ne soit pas en perpétuelle rotation comme cela pourrait être le cas pour un récipient à base circulaire dans lequel on aura additionné la solution de tannage, et le tout est mis en rotation à une vitesse de 50 tours par minute à température ambiante (entre 22 et 25 °C) pendant toute la nuit. Le lendemain, on ajoute à cette solution de tannage une quantité **z** de résine MUF et l'ensemble peau + solution tannante est remis sous rotation pendant 4 heures à 50°C. Le pH est ajusté à nouveau uniquement dans le cas d'un pH de 8 dans la première phase, au bout de trois heures de rotation (et non quatre) et le pH est ajusté à 5 à l'aide d'une solution d'acide formique à 8.5 % et remis sous rotation pendant une heure à 50 °C.

La peau tannée est alors lavée à l'eau claire puis l'excès de liquide est éliminé et la peau tannée est laissée à sécher.

On rappelle que tous les cuirs réalisés sont juste tannés et ne prennent pas en compte les phases de corroyage et finissage : il n'y a donc ni traitement par des matières grasses, ni teinture.

Figure III.3. : Dispositif expérimental de tannage pour la série de tannage systématique



Le tableau suivant donne les valeurs de **y** et **z** en fonction de la masse de peau **x** de départ exprimée en grammes.

Tableau III.10. : Valeurs des masses de tannin (**y**), d'eau et de résine MUF (**z**) à ajouter, en fonction de la masse de peau (**x**) et de la proportion massique tannin solide / résine MUF

x g de peau 2 **x** g de solution tannante (eau + tannin + résine MUF) 1.6 **x** g d'eau		
Proportion massique Tannin solide / résine MUF	**Masse de tannin solide y (g)**	**Masse de résine MUF z (g)**
90 / 10	0.36 **x**	0.04 **x**
75 / 25	0.3 **x**	0.1 **x**
50 / 50	0.2 **x**	0.2 **x**

III.4.3. Numérotation des cuirs fabriqués selon le plan d'expérience :

Cette étude a donc conduit à la réalisation de 99 types de cuirs expérimentaux différents, chacun d'eux étant fabriqué et testé en double ou en triple. Tous ces cuirs sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau III.11. : 99 cuirs fabriqués à partir de peaux de vache juste salées ("pickled pelts") selon le plan d'expérience établi avec élimination totale du chrome + contrôles avec solution de tannin seul sur peaux juste salées + 16 essais de cuirs additionnels réalisés à titre expérimental sur peaux juste salées et peaux pré-traitées au chrome ("wet blue") + contrôle "wet blue" séchée

Numéro du cuir expérimental	**Type de tannin**	**Formulation de la résine MUF**	**Proportion massique tannin / résine MUF**	**pH**
1	Châtaignier C	1 : 1.5, 47/53	90 / 10	5
2	Châtaignier C	1 : 1.5, 47/53	75/25	5
3	Châtaignier C	1 : 1.5, 47/53	50/50	5
4	Mimosa	1 : 1.5, 47/53	90/10	8
5	Mimosa	1 : 1.5, 47/53	75/25	8
6	Mimosa	1 : 1.5, 47/53	50/50	8
7	Mimosa	1 : 1.5, 47/53	90/10	5
8	Mimosa	1 : 1.5, 47/53	75/25	5
9	Mimosa	1 : 1.5, 47/53	50/50	5
10	Mimosa	1 : 1.5, 47/53	90/10	8 puis 5 en fin de tannage
11	Mimosa	1 : 1.5, 47/53	75/25	8 puis 5 en fin de tannage
12	Mimosa	1 : 1.5, 47/53	50/50	8 puis 5 en fin de tannage
13	Châtaignier C	1 : 1.5, 47/53	90/10	8 puis 5 en fin de tannage
14	Châtaignier C	1 : 1.5, 47/53	75/25	8 puis 5 en fin de tannage
15	Châtaignier C	1 : 1.5, 47/53	50/50	8 puis 5 en fin de tannage
16	Châtaignier C	1 : 1.5, 47/53	90/10	8
17	Châtaignier C	1 : 1.5, 47/53	75/25	8
18	Châtaignier C	1 : 1.5, 47/53	50/50	8

19	*Châtaignier C*	*1 : 1.2, 47/53*	*90/10*	*8*
20	*Châtaignier C*	*1 : 1.2, 47/53*	*75/25*	*8*
21	*Châtaignier C*	*1 : 1.2, 47/53*	*50/50*	*8*
22	Mimosa	1 : 1.2, 47/53	90/10	5
23	Mimosa	1 : 1.2, 47/53	75/25	5
24	Mimosa	1 : 1.2, 47/53	50/50	5
25	Châtaignier C	1 : 1.2, 47/53	90/10	5
26	Châtaignier C	1 : 1.2, 47/53	75/25	5
27	Châtaignier C	1 : 1.2, 47/53	50/50	5
28	Mimosa	1 : 1.2, 47/53	90/10	8 puis 5 en fin de tannage
29	Mimosa	1 : 1.2, 47/53	75/25	8 puis 5 en fin de tannage
30	Mimosa	1 : 1.2, 47/53	50/50	8 puis 5 en fin de tannage
31	Châtaignier C	1 : 1.2, 47/53	90/10	5
32	Châtaignier C	1 : 1.2, 47/53	75/25	5
33	Châtaignier C	1 : 1.2, 47/53	50/50	5
34	Châtaignier C	1 : 1.8, 47/53	90/10	5
35	Châtaignier C	1 : 1.8, 47/53	75/25	5
36	Châtaignier C	1 : 1.8, 47/53	50/50	5
37	Mimosa	1 : 2.5, 47/53	90/10	5
38	Mimosa	1 : 2.5, 47/53	75/25	5
39	Mimosa	1 : 2.5, 47/53	50/50	5
40	Mimosa	1 : 1.8, 47/53	90/10	5
41	Mimosa	1 : 1.8, 47/53	75/25	5
42	Mimosa	1 : 1.8, 47/53	50/50	5
43	Quebracho	1 : 1.8, 47/53	90/10	5
44	Quebracho	1 : 1.8, 47/53	75/25	5
45	Quebracho	1 : 1.8, 47/53	50/50	5
46	Quebracho	1 : 2.5, 47/53	90/10	5
47	Quebracho	1 : 2.5, 47/53	75/25	5
48	Quebracho	1 : 2.5, 47/53	50/50	5

49	Châtaignier C	1 : 1.8, 30/70	90/10	5
50	Châtaignier C	1 : 1.8, 30/70	75/25	5
51	Châtaignier C	1 : 1.8, 30/70	50/50	5
52	Mimosa	1 : 1.8, 30/70	90/10	5
53	Mimosa	1 : 1.8, 30/70	75/25	5
54	Mimosa	1 : 1.8, 30/70	50/50	5
55	Quebracho	1 : 1.8, 30/70	90/10	5
56	Quebracho	1 : 1.8, 30/70	75/25	5
57	Quebracho	1 : 1.8, 30/70	50/50	5
58	Mimosa	1 : 2.5, 20/80	90/10	5
59	Mimosa	1 : 2.5, 20/80	75/25	5
60	Mimosa	1 : 2.5, 20/80	50/50	5
61	Châtaignier C	1 : 2.5, 20/80	90/10	5
62	Châtaignier C	1 : 2.5, 20/80	75/25	5
63	Châtaignier C	1 : 2.5, 20/80	50/50	5
64	Quebracho	1 : 1.5, 47/53	90/10	5
65	Quebracho	1 : 1.5, 47/53	75/25	5
66	Quebracho	1 : 1.5, 47/53	50/50	5
67	Quebracho	1 : 2.5, 20/80	90/10	5
68	Quebracho	1 : 2.5, 20/80	75/25	5
69	Quebracho	1 : 2.5, 20/80	50/50	5
70	Quebracho	1 : 2.5, 30/70	90/10	5
71	Quebracho	1 : 2.5, 30/70	75/25	5
72	Quebracho	1 : 2.5, 30/70	50/50	5
73	Mimosa	1 : 2.5, 30/70	90/10	5
74	Mimosa	1 : 2.5, 30/70	75/25	5
75	Mimosa	1 : 2.5, 30/70	50/50	5
76	Châtaignier C	1 : 2.5, 30/70	90/10	5
77	Châtaignier C	1 : 2.5, 30/70	75/25	5
78	Châtaignier C	1 : 2.5, 30/70	50/50	5
79	Quebracho	1 : 1.8, 20/80	90/10	5
80	Quebracho	1 : 1.8, 20/80	75/25	5
81	Quebracho	1 : 1.8, 20/80	50/50	5

82	Châtaignier C	1 : 1.8, 20/80	90/10	5
83	Châtaignier C	1 : 1.8, 20/80	75/25	5
84	Châtaignier C	1 : 1.8, 20/80	50/50	5
85	Mimosa	1 : 1.8, 20/80	90/10	5
86	Mimosa	1 : 1.8, 20/80	75/25	5
87	Mimosa	1 : 1.8, 20/80	50/50	5
88	Mimosa	1 : 1.2, 47/53	90/10	5
89	Mimosa	1 : 1.2, 47/53	75/25	5
90	Mimosa	1 : 1.2, 47/53	50/50	5
91	Quebracho	1 : 1.2, 47/53	90/10	5
92	Quebracho	1 : 1.2, 47/53	75/25	5
93	Quebracho	1 : 1.2, 47/53	50/50	5
94	Châtaignier C	1 : 1.2, 47/53	90/10	5
95	Châtaignier C	1 : 1.2, 47/53	75/25	5
96	Châtaignier C	1 : 1.2, 47/53	50/50	5
97	Quebracho	1 : 1.5, 47/53	90/10	8
98	Quebracho	1 : 1.5, 47/53	75/25	8
99	Quebracho	1 : 1.5, 47/53	50/50	8
Contrôle châtaignier C	Châtaignier C	-	-	8
Contrôle mimosa	Mimosa	-	-	8
Contrôle quebracho	Quebracho	-	-	8

Numérotation du cuir	**Type de tannin**	**Formulation de la résine MUF**	**Proportion massique tannin / MUF**	**Type de peau**	**pH**
ES 1	Mimosa	1 : 1.5, 47/53	50/50	"pickled pelt"	8
ES 2	Châtaignier C	1 : 1.5, 47/53	50/50	"pickled pelt"	8
ES 3	Mimosa	MUF Lamelite (1 : 2.5) + Méthylal	50/50	"pickled pelt"	8
ES 4	*Châtaignier C*	*MUF Lamelite (1 : 2.5)*	*50/50*	*"pickled pelt"*	*8*

ES 5	*Mimosa*	*MUF Lamelite (1 : 2.5)*	*50/50*	*"pickled pelt"*	*8*
ES 6	Mimosa	MUF Lamelite (1 : 2.5) + Méthylal	50/50	"pickled pelt"	8
ES 7	Mimosa	MUF Lamelite (1 : 2.5)	50/50	"pickled pelt"	9.5
ES 8	Mimosa	1 : 1.8, 47/53	50/50	"pickled pelt"	9.5
ES 1 WB	Mimosa	1 : 1.5, 47/53	50/50	"wet blue"	8
ES 2 WB	Châtaignier C	1 : 1.5, 47/53	50/50	"wet blue"	8
ES 3 WB	Mimosa	MUF Lamelite (1 : 2.5) + Méthylal	50/50	"wet blue"	8
ES 4 WB	Châtaignier C	MUF Lamelite (1 : 2.5)	50/50	"wet blue"	8
ES 5 WB	Mimosa	MUF Lamelite (1 : 2.5)	50/50	"wet blue"	8
ES 6 WB	Mimosa	MUF Lamelite (1 : 2.5) + Méthylal	50/50	"wet blue"	8
ES 7 WB	Mimosa	MUF Lamelite (1 : 2.5)	50/50	"wet blue"	9.5
ES 8 WB	Mimosa	1 : 1.8, 47/53	50/50	"wet blue"	9.5

III.5. Procédure de tannage pour les copolymères oxazolidine-tannin végétal-résine MUF :

III.5.1. : Introduction :

Pour compléter les résultats obtenus dans le cadre du tannage par copolymères tannin végétal - résine MUF, il était intéressant d'observer l'influence d'un « pré-tannage » à l'oxazolidine et non pas d'un retannage comme cela a été proposé en *1998 par Covington et Shi* dans le cas d'un tannage végétal unique. Ces essais ont été menés sur une sélection des cuirs présentant les meilleures performances, obtenus par tannage systématique, en reprenant les mêmes proportions tannin/MUF, le même type de tannin et la même formulation de résine MUF.

III.5.2. : Procédure de tannage :

La procédure reste la même que dans le cas des essais de tannage systématique tannin végétal / résine MUF. Simplement, on ajoute une étape supplémentaire de « pré-tannage » en début de procédure :

Pour une masse x (g) de peau, on ajoute 0.04 x de solution d'oxazolidine diluée à 50 % dans les 2 x d'eau utilisée dans la procédure de tannage systématique. L'ensemble ainsi constitué est placé sous agitation dans un tambour en rotation pendant toute la nuit (on garde le même système expérimental que celui du tannage systématique). Le lendemain matin, on ajuste le pH à l'aide de soude entre 4.5 et 5.5 puis l'ensemble est à nouveau placé sous agitation pendant deux heures.
On débute ensuite la procédure de tannage systématique classique avec introduction du tannin végétal ...

III.6. Description des méthodes d'analyses physico-chimiques :

III.6.1. Analyse des tannins :

Les extraits de tannin peuvent être caractérisés de deux manières différentes : la méthode FM, aussi connue comme méthode de « poudre de peau » et la méthode INT/RC. Les tannins végétaux extraits à l'eau peuvent être analysés par les deux méthodes alors que seule la méthode INT/RC permet de caractériser les tannins extraits à l'éther.
Ces deux méthodes sont décrites dans les Annexes 2B.

Le principe de la méthode de poudre de peau repose sur le titrage des composants extraits qui ne se fixent pas sur la poudre de peau, composants encore appelés non-tannins, soustraits des extraits totaux de départ (sur la matière sèche totale). Ce titrage permet de calculer la proportion de tannins « vrais » contenus dans l'extrait de tannin.

La méthode INT/RC est une variante de la méthode précédente où l'utilisation de poudre de peau est remplacée par l'emploi d'un polymère synthétique, la polyvinylpyrrolidone.
La proportion Tannin / Non Tannin (T/NT) est un nombre qui indique la capacité de tannage de certains matériaux. Le pH de ces matériaux est en général mesuré pour une solution de

concentration 10 %. Le pH affecte la capacité du produit à se fixer sur la peau et par conséquent à tanner la peau.

Les sédiments sont quantifiés à partir d'une solution de densité 6.9, après avoir laissé cette solution au repos pendant 24 heures dans une burette graduée conditionnée à une température comprise entre 19 et 25 °C.
Après avoir réalisé l'analyse de la proportion « vraie » de tannins , on détermine également la couleur des tannins en utilisant une solution de concentration prédéterminée. Pour les tannins végétaux, on utilise un colorimètre de type Lovibond qui permet d'exprimer les résultats sur une échelle de « points » rouges et jaunes pour indiquer dans quelle mesure la solution se rapproche de l'une, de l'autre ou des deux couleurs à la fois. Plus la solution est claire, plus la valeur des points rouges et jaunes sera faible.

III.6.2. Analyse du Phénol et du Formaldéhyde :

L'analyse du formaldéhyde est réalisée à l'aide d'une chromatographie liquide haute performance (HPLC) d'après la norme allemande [*DIN 53315, 1996*] présentée dans les Annexes 2C. La méthode est basée sur la formation, séparation par chromatographie et quantification d'un hydrazone obtenu par réaction de la 2.4-dinitrophénylhydrazine avec le formaldéhyde.

Le taux de phénol est analysé par une méthode spectrophotométrique en mesurant l'absorbance à une longueur d'onde de 510 nm du complexe formé dans une solution du produit étudié avec la 4-aminoantipirine, solution de concentration massique d'approximativement 5 g / L.

III.6.3. Taux de cendres :

Le taux de cendres permet de déterminer si des sels ont été ajoutés au produit étudié. En effet, tous les sels sont retenus dans les cendres, à l'exception des sels d'ammonium qui sont trop volatils pour être conservés dans les cendres. La méthode de détermination figure dans les annexes 2D.

III.6.4. Analyse de la masse moléculaire (utilisation de la GPC) :

III.6.4.1. Introduction :

La moyenne de la masse moléculaire des matériaux étudiés a été réalisée par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) encore appelée chromatographie par perméation de gel (GPC) dans le cas d'utilisation d'un solvant organique.

La chromatographie d'exclusion stérique (SEC) permet la séparation des molécules suivant leur taille en utilisant des phases stationnaires à porosités déterminées. La vitesse de migration dans la colonne d'un composé dépend ici de sa diffusion dans la phase stationnaire donc indirectement de sa masse moléculaire. Cette méthode n'est néanmoins pas adaptée car peu précise pour l'étude de molécules petites ou moyennes, ce qui n'est pas notre cas ici.

III.6.4.2. Principe :

La chromatographie d'exclusion stérique est fondée sur la différence de pénétration des molécules de l'échantillon dans les pores de la phase stationnaire. Ces pores doivent avoir un diamètre moyen du même ordre de grandeur que celui des espèces à séparer lorsqu'elles sont en solution dans la phase mobile.
Le volume V_M de phase mobile dans la colonne peut être décomposé en deux parties : le volume interstitiel V_I (extérieur aux pores) et le volume V_P qui est celui des pores. V_I représente le volume de phase mobile nécessaire pour transporter une grosse molécule supposée exclue des pores et $V_M = V_I + V_P$, le volume correspondant pour une petite molécule pouvant rentrer dans tous les pores. Les volumes d'élution V_e sont donc compris entre V_I et V_M . Pour une molécule de taille intermédiaire :
$V_e = V_I + K V_P$. soit encore $K = (V_e - V_I) / (V_M - V_I)$ où K est le coefficient de diffusion et représente le degré de pénétration d'une espèce présente dans le volume V_P ($0 < K < 1$). Pour la plupart des remplissages modernes, V_I et V_P sont sensiblement égaux, 40 % chacun de volume de la colonne vide.

Dans la pratique, chaque phase stationnaire est adaptée à une plage de séparation exprimée sous forme de deux masses, supérieure et inférieure, au-dessus et au-dessous desquelles il n'y a pas d'effet de séparation possible. Les molécules dont le diamètre est plus grand que celui

des plus larges pores (K = 0) sont exclues de la phase stationnaire (d'où vient l'expression d'exclusion stérique). Elles traversent la colonne sans être retenues et forment un seul pic sur le chromatogramme à la position V_I. Par contre, le volume d'élution des très petites molécules est V_M.

Les phases stationnaires sont constituées par des polymères réticulés organiques ou minéraux (silices greffées de substituants hydroxylés) qui se présentent sous forme de grains sphériques de 3 à 10 µm de diamètre avec des pores compris entre 4 et 200 nm. Ces matériaux communément appelés gels doivent résister à l'effet d'écrasement dû à la pression en tête de colonne et à une température de plus de 100°C.
Les colonnes standards ont une longueur de 30 cm (diamètre interne de 7.5 mm). Leur efficacité peut atteindre 105 plateaux/m.
Pour séparer les molécules ou polymères de synthèse, on utilise généralement des gels styrène-divinylbenzène associés à une phase mobile organique. Le tétrahydrofurane, le benzène ou le trichlorométhane, solvants de beaucoup de polymères, sont fréquemment utilisés comme éluants, ainsi que le trichlorobenzène à chaud pour les polymères difficiles à solubiliser dans les solvants usuels.

III.6.4.3. Traitement du chromatogramme :

Chaque phase stationnaire est définie pour un solvant donné par une courbe d'étalonnage établie à partir de macromolécules ou de polymères monodispersés de masses M connues et de même structure que l'échantillon : polystyrènes, polyoxyéthylènes, pullulanes, ou polyéthylèneglycols. Les courbes représentant Log M en fonction du volume d'élution ont une allure sigmoïdale, mais en faisant des mélanges de phases stationnaires de porosités différentes, on obtient des colonnes mixtes donnant une réponse pratiquement linéaire sur une large plage de masses. Ces courbes restent néanmoins assez indicatives dans la mesure où tailles et masses ne sont pas des paramètres étroitement liés lorsque l'on passe d'un polymère à l'autre.

III.6.4.4. Matériel disponible au laboratoire :

Les matériaux à étudier avec lesquels sont remplies les colonnes de la GPC ralentissent l'élution des différentes molécules en rapport direct avec leur taille moléculaire (en volume)

sans entraîner aucune adsorption moléculaire de quelque sorte. Le chromatogramme obtenu est constitué d'une série de pics représentant les composants présents par masse moléculaire croissante ou décroissante. Pour mieux protéger les colonnes, l'éluant ne doit pas contenir plus de 10 % d'eau sur le solvant organique utilisé. Puisqu'il est nécessaire de mettre en solution aqueuse les différents matériaux à analyser, le solvant utilisé est constitué de tetrahydrofurane (THF) + 5 % en masse d'eau. L'élution est à débit constant de 1.5 mL / min.
La calibration de l'appareil a été réalisée par injections successives d'une série de polymères de masse moléculaire connue dissous dans le même éluant permettant d'établir une courbe de calibration basée sur le temps d'élution en relation avec la masse moléculaire relative de la molécule.
L'appareil utilisé est constitué d'une pompe Waters 501 avec pistons à injection, d'une colonne Perkin-Elmer PL GEL 5 µm Mixed, d'un détecteur UV en absorbance à une longueur d'onde de 254 nm et d'un régulateur automatique de gradient.
La méthode utilisée est basée sur l'utilisation d'échantillons à analyser de masse comprise entre 10 et 20 mg dissous avec précision dans 0.5 g d'eau distillée à laquelle ont été ajoutés 10 grammes de THF. Après filtration de la solution à travers un filtre dont les pores ont un diamètre de 0.45 µm, 10 µL sont injectés dans la GPC.

III.6.5. Analyse par chromatographie liquide haute performance (HPLC) :

III.6.5.1. Introduction :

Parmi les techniques chromatographiques dont la phase mobile est un liquide, la chromatographie liquide haute performance (HPLC) est la plus connue. Son champ d'application recouvre une grande partie du domaine de la chromatographie en phase gazeuse auquel s'ajoute celui de l'analyse des composés thermosensibles ou de masses moléculaires à la fois très grandes et même polaires.

III.6.5.2. Principe :

L' HPLC correspond à une évolution de la chromatographie préparative sur colonne dont les performances, en termes de sélectivité et de résolution, se sont trouvées grandement améliorées par la miniaturisation et l'utilisation de phases stationnaires très élaborées.

Ces phases, constituées généralement de micro-particules sphériques dont le diamètre est compris entre 2 et 5 µm conduisent à une perte de charge importante dans la colonne. Il faut donc exercer sur la phase mobile une forte pression pour obtenir un débit convenable. Pour marquer cette particularité de la technique, la lettre P du sigle a pendant longtemps correspondu au mot pression.

La migration forcée d'un liquide au contact d'une phase stationnaire se retrouve dans plusieurs techniques chromatographiques. La particularité de l' HPLC est de faire intervenir des mécanismes d'échange soluté/phase mobile/phase stationnaire basés sur les coefficients d'adsorption ou de partage.

III.6.5.3. Matériel disponible au laboratoire :

L'analyse HPLC a été effectuée sur les tannins C, CW et T80. La colonne utilisée est une C18 à un débit de 1 mL/min. L'éluant de départ est constitué d'un mélange de 15 % d'acétonitrile et de 85 % d'une solution tampon de molarité 0.005 M composée d'acide phosphorique et de phosphate diammonium. L'élution a une durée de 30 minutes avec une composition relative du solvant qui varie progressivement par gradient de concentration vers une composition de 95 % d'acétonitrile et 5 % de solution tampon en fin d'élution.
L'appareil utilisé est constitué d'une pompe Perkin-Elmer 410, d'une colonne Perkin-Elmer Lichrospher 100, 5 µm RP 18, d'un détecteur UV Perkin-Elmer 235 C à diodes réglé à une longueur d'onde de 260 nm.
Les échantillons à analyser sont dissous dans de l'eau distillée à une concentration de 0.5 % et 10 µL sont injectés en cycle fermé.

III.6.6. Analyse spectrométrique C^{13} RMN liquide des matériaux étudiés :

III.6.6.1. Introduction :

La Résonance Magnétique Nucléaire (RMN), dont les premiers travaux vers 1945 sont dus aux physiciens Bloch et Purcell, est très vite devenue une méthode spectroscopique polyvalente irremplaçable dans divers secteurs de la chimie. La RMN permet l'étude des composés en solution ou à l'état solide. Elle sert aussi bien en analyse quantitative qu'en

analyse structurale mais c'est surtout dans ce dernier domaine qu'elle fait preuve de toute sa puissance. Très performante pour obtenir des renseignements structuraux sur les composés moléculaires, elle revêt donc une importance pratique toute particulière en chimie organique et biochimie. Utilisée en complément des méthodes de spectroscopie optique et de la spectrométrie de masse, elle permet de préciser la formule développée, la stéréochimie et dans certains cas la conformation du composé étudié. Elle est devenue pour ces raisons une des techniques majeures d'étude aussi bien des structures moléculaires que des cristaux, dont on ne saurait se passer.

III.6.6.2. Principe :

La RMN tire des informations de l'interaction qui naît entre les noyaux des atomes de certains éléments présents dans l'échantillon étudié et le champ magnétique intense et constant, produit par un aimant, auquel on le soumet. Le document de base, fourni par tous les appareils, est le spectre de RMN. Il s'agit d'un diagramme représentant des signaux de résonance. Pour produire ces signaux, on utilise un second champ environ 10 000 fois plus faible que le précédent, en faisant appel à une source de radiations électromagnétiques du domaine des radiofréquences. Le spectre de RMN correspond à l'absorption par certains atomes de l'échantillon de certaines des fréquences présentes dans la source électromagnétique. L'interprétation de ces signaux (position, aspect, intensité) conduit à un ensemble d'informations d'où l'on déduit des détails de structure concernant l'échantillon, plus facilement s'il s'agit d'un composé pur. Pour comprendre l'origine de ces spectres, très différents des spectres optiques classiques, il faut faire appel au spin des noyaux.

III.6.6.3. Matériel disponible au laboratoire :

Pour les matériaux étudiés, l'analyse RMN a été réalisée sur l'atome de Carbone C^{13}, sur des échantillons en phase liquide.

Les spectres des échantillons en solution ont été enregistrés sur un spectromètre Brüker MSL 300 à transformée de Fourier.

Les déplacements chimiques ont été calculés par rapport au TMS : le tétraméthylsilane $(CH_3)_3Si(CH_3)_3SO_3Na$ dans D_2O.

Les spectres apparaissent à 62.90 MHz et le nombre de scans (de transients) était environ de 10 000.

Un temps de relaxation de 5 secondes a été utilisé avec une précision de 1 ppm.
Les temps de relaxation de spin ont été trouvés dans la littérature [*Breitmaer et Voelter, 1987*].
Les échantillons ont été dilués dans D_2O dans un rapport 1 : 4.

III.6.7. Spectrométrie de masse de type MALDI-TOF-MS :

III.6.7.1. Introduction :

Depuis sa première utilisation par *Karas et al.* en *1987* , la spectrométrie de masse par Désorption/Ionisation par Laser Assistée par Matrice (MALDI) a connu une expansion dans l'utilisation de la spectrométrie de masse pour des molécules de grande taille et s'est révélée être une méthode très puissante pour la caractérisation de polymères aussi bien de nature naturelle que synthétique [*Bahr et al., 1992 ; Ehring et al., 1992 ; Danis et al., 1992 ; Danis et Karr, 1993 ;Pasch et Gores, 1995*].

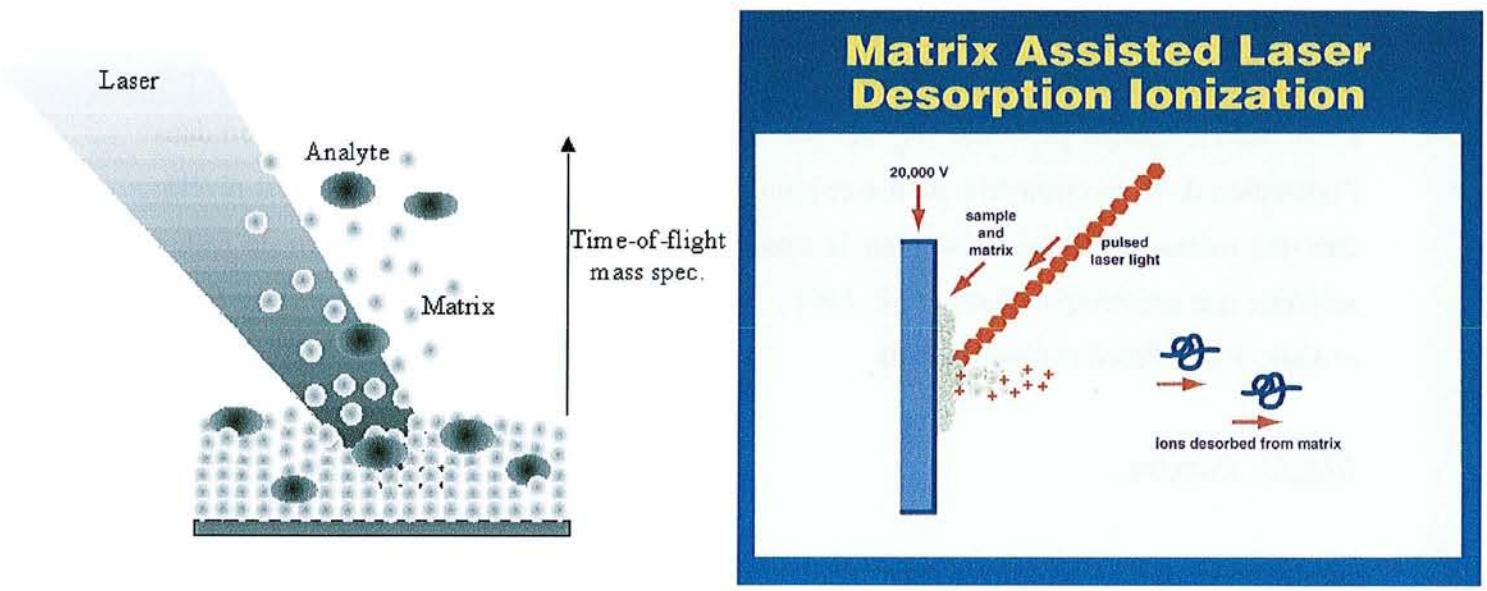
III.6.7.2. Principe :

La fragmentation de molécules sous irradiation laser peut être considérablement réduite par fixation des molécules dans une matrice absorbant la lumière. En effet, l'échantillon est dissous dans une matrice, formée de composés de nature organique qui cristallisent avec l'échantillon. Cette technique permet de ne pas dégrader l'échantillon à analyser et d'étudier des molécules intactes jusqu'à un million Da (Dalton) de large.
La matrice joue un rôle clé dans cette technique en absorbant l'énergie lumineuse du laser et permet la vaporisation du substrat illuminé. Ainsi un faisceau provenant de la matrice est émis et porte avec lui des portions de l'échantillon à analyser dans le vide et aide en ce sens à l'ionisation de l'échantillon. Les molécules de la matrice absorbent la plupart de l'énergie incidente du laser, permettant de réduire au maximum les dommages portés sur l'échantillon et la fragmentation des ions. On parle d'ionisation douce.
Une fois les molécules vaporisées et ionisées, elles sont transférées par un procédé électrostatique dans un spectromètre de masse à temps de vol (TOF-MS) où elles sont séparées de la matrice et détectées de manière individuelle en fonction de leur rapport masse/charge (m/z) et analysées. L'avantage d'un analyseur à temps de vol est de détecter

avec une grande précision les ions par le temps qu'ils mettent pour parcourir une certaine distance, temps qui sera proportionnel à $\sqrt{(m/z)}$.

Le système combiné TOF-MS présente l'avantage de fournir un spectre de masse complet pour une gamme de masse très large liée à la molécule à analyser, de nécessiter une très petite quantité de produit et d'utiliser un équipement relativement bon marché. La figure III.4. ci-dessous décrit le processus :

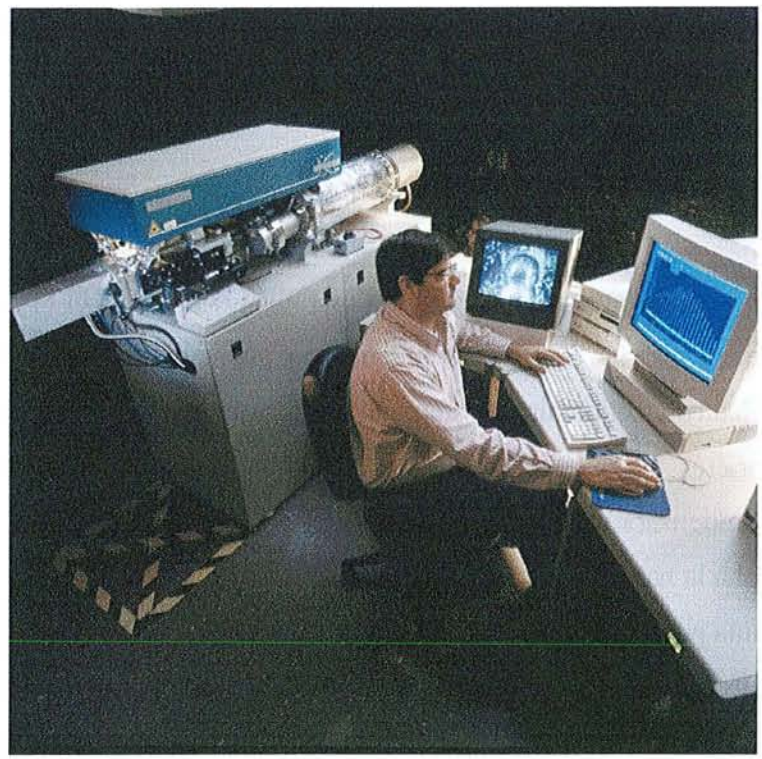
Figure III.4. : Représentation schématique du système MALDI-TOF-MS



III.6.7.3. Description du matériel :

MALDI-TOF-MS: Les spectres sont enregistrés sur un appareil de type KRATOS Kompact MALDI 4. La source d'irradiation est un laser pulsé d'azote à une longueur d'onde de 337 nm. La période de pulsation du laser est de 3 ns. Les conditions suivantes ont été appliquées :polarité positive, trajectoire du faisceau linéaire, 20 kV de chute de tension, 100-150 pulsations par spectre . La technique d'extraction utilise des temps de retard entre 200 et 800 ns. La photo suivante présente le matériel :

Figure III.5. : Photographie du système MALDI-TOF-MS



III.6.7.4. Préparation des échantillons pour MALDI-TOF :

Les échantillons sont dissous dans de l'acétone (concentration 4 mg/mL). Les solutions ainsi formées sont mélangées à une solution d'acétone de concentration différente (10 mg/mL) à la matrice. La matrice est en fait un acide 2,5-dihydroxybenzoïque. Pour favoriser la formation des ions, du chlorure de sodium est ajouté à la matrice. Les solutions des échantillons sont mélangées à la matrice en quantités égales et 0.5 à 1 µL de la solution finale sont alors placés dans l'appareil MALDI pour être analysé de manière spectrométrique.

III.6.8. Spectroscopie de Résonance Paramagnétique Electronique (RPE) :

III.6.8.1. Introduction :

Le caractère antioxydant des composés phénoliques est lié à la stabilité du radical phénoxyle $ArO^{\bullet}$ formé lors des réactions de transfert radicalaire de type :

$$R^{\bullet} + ArOH \rightarrow ArO^{\bullet} + RH$$

(17)

Il nous est apparu intéressant, d'utiliser une méthode de suivi de la formation des radicaux phénoxyles lors d'une irradiation stationnaire des systèmes amorceurs. La spectroscopie de résonance électromagnétique constitue la méthode usuelle d'étude des cinétiques des réactions radicalaires aussi bien en milieu condensé qu'en solution.

III.6.8.2. Principe :

La RPE est une mesure du paramagnétisme des radicaux libres. On appelle en effet radical libre tout atome ou groupe d'atomes ayant un (ou plusieurs) électron(s) célibataire(s)). La présence d'un électron célibataire confère aux radicaux des caractéristiques importantes à savoir des propriétés paramagnétiques et une grande réactivité chimique provenant de la tendance à la compensation de spin. La théorie des spectres d'absorption RPE est complexe car elle fait appel à la nature quantique des électrons. Des modèles simples [*Atkins, 1994*] sont toutefois suffisants pour la compréhension et l'interprétation des spectres RPE. Le mouvement propre d'un électron présente des caractéristiques liées à sa nature quantique à savoir que son moment magnétique de spin peut présenter deux orientations par rapport à un champ magnétique externe. En absence de champ magnétique, ces deux orientations sont énergétiquement équivalentes et l'on montre que les énergies des deux états sont données par la relation $E = \pm 1/2\ g\ \beta\ H$ avec H, intensité du champ magnétique externe, β, magnéton de Bohr et g facteur de Landé. L'écart d'énergie entre les deux états de spins :

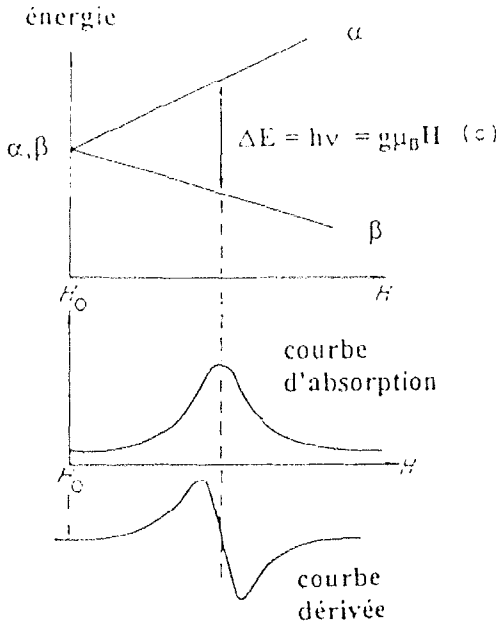
$$\Delta E = E_{1/2} - E_{-1/2} = g\ \beta\ H \qquad \textbf{(18)}$$

est d'autant plus important que le champ magnétique externe est intense. Ce phénomène est connu sous le nom d'effet Zeeman (figure III.6.).

Si l'échantillon est soumis au rayonnement de fréquence ν, les spins des électrons célibataires ont des niveaux d'énergie qui peuvent entrer en résonance en ajustant le champ magnétique de telle sorte que $h\ \nu = g\ \beta\ H$. Pour l'échantillon libre, g = 2,0023. Si l'échantillon est engagé dans une espèce radicalaire, g s'écarte de cette valeur car le champ doit être capable de déplacer l'électron à travers la structure moléculaire du radical. En chimie radicalaire, on utilise le facteur g pour aider à l'identification des espèces radicalaires présentes dans une réaction.

Pour des raisons techniques, en spectroscopie RPE, il est plus facile de fixer la fréquence ν du rayonnement et de faire varier l'intensité du champ magnétique externe. A la condition $H = h\nu / g\beta$, on observe une absorption du rayonnement.

Figure III.6. : Effet Zeeman



III.6.8.3. Matériel disponible au laboratoire :

L'appareillage utilisé (BRUKER ER 200 D) fonctionne en bande X caractérisée par un rayonnement ν de l'ordre de 9.5 GHz (domaine des micro-ondes) ce qui correspond pour l'électron libre à un champ voisin de 3400 G. Les spectromètres RPE sont conçus de façon à délivrer un signal correspondant à la dérivée première de la courbe d'absorption de la micro-onde. La hauteur du signal est liée à la concentration des espèces radicalaires, la différence de champ pic à pic correspond à la largeur à mi-hauteur de la courbe d'absorption. Le succès de la spectroscopie RPE dans la résolution des problèmes de la physico-chimie radicalaire provient de l'existence de la structure hyperfine qui permet d'identifier la structure des espèces radicalaires et de donner des informations sur leur réactivité. Cette structure hyperfine est due à l'interaction du moment magnétique de spin de l'électron célibataire avec le moment provoqué par la présence d'autres charges de spin non nul (par exemple les noyaux) dans l'environnement de l'électron célibataire.

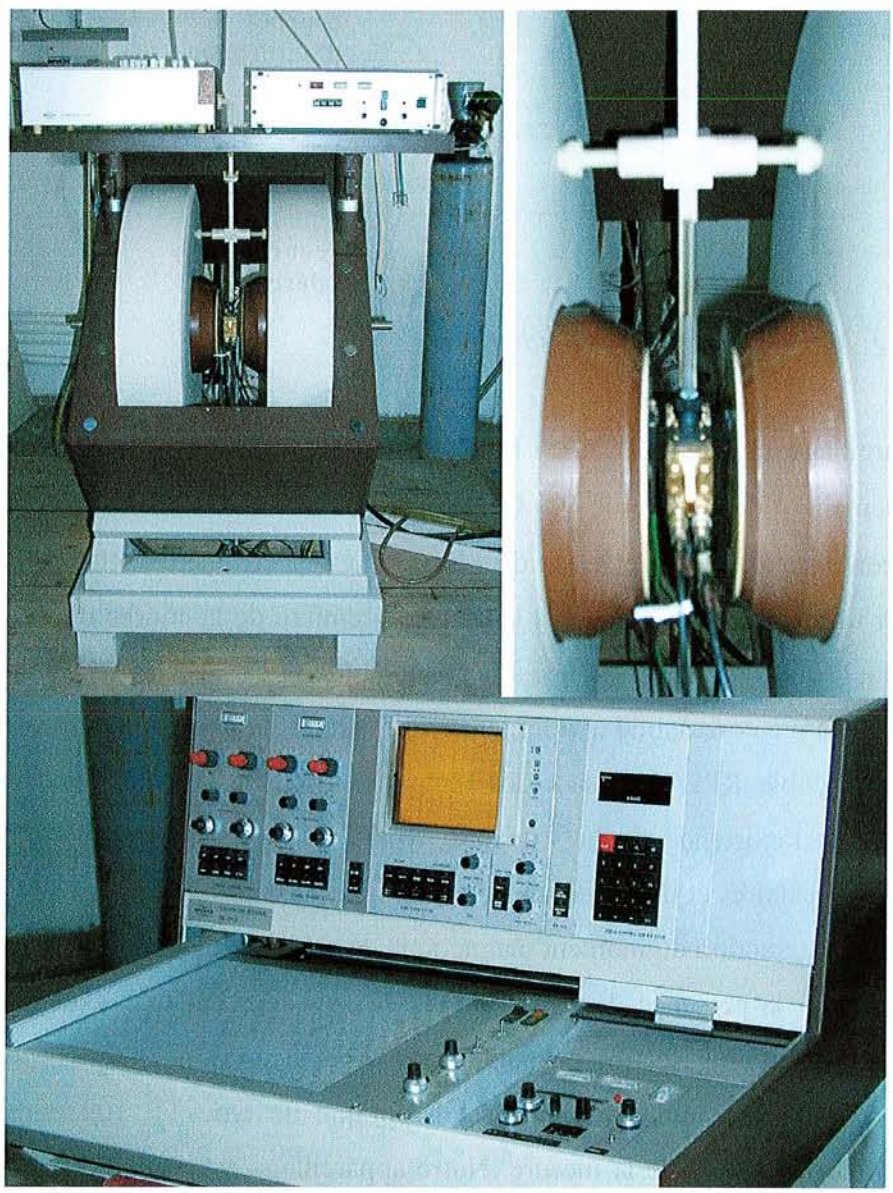
L'utilisation d'une cavité à transmission optique de type TE 102 permet l'irradiation de l'échantillon au cours de la mesure. Notre appareillage est équipé d'une lampe au xénon de

type OSRAM XBO 1000 W. Le flux de photons arrivant au niveau de l'échantillon est d'environ 12 $mW.cm^{-2}$ à 365 nm.

Les analyses ont été conduites à température ambiante dans des tubes en pyrex qui absorbent totalement les longueurs d'onde inférieures à 310 nm. La position des spectres RPE (mesure de facteur de Landé) est déterminée par rapport au signal singulet du radical stable $DPPH^{\bullet}$ (diphénylpicrylhydrazyle) en phase solide pour lequel g = 2.0023.

La spectroscopie RPE a fortement contribué à l'établissement des mécanismes de photodégradation du bois et des composés ligno-cellulosiques [*Kamoun et al, 1999*] mais a également permis de mettre en évidence le rôle des molécules phénoliques sur la photopolymérisation dans le cas des finitions [*Sylla, 2001*].

Figure III.7. : Dispositif RPE du laboratoire



III.6.8.4. Traitement des données :

L'augmentation de la concentration radicalaire pour certains cuirs irradiés a été suivie en fonction du temps. Des cinétiques de premier ordre ont été établies :

$$\mathbf{I(t) - I_0 = (I_\infty - I_0)\,(1 - e^{-t/\tau})} \quad \textbf{avec } \tau = \textbf{constante de temps } (\mathbf{min^{-1}})$$

(19)

Où $\mathbf{I_0}$ représente l'intensité du signal avant irradiation, $\mathbf{I_\infty}$ = l'intensité du signal atteint à un état stationnaire (à savoir, la valeur de l'intensité vers laquelle elle tend de manière asymptotique).
Plus la constante de temps est élevée, plus l'augmentation de la concentration de radicaux est lente. En fait, Les valeurs $I(t) - I_0$ ainsi que les valeurs obtenues en divisant $I(t) - I_0$ par I_0 pour normer tous les spectres et rendre la comparaison plus facile et plus significative ont été portées sur des graphes.

Pour calculer I(t), la moitié de la hauteur du signal est mesurée avec précision sur le spectre puis introduite dans la relation mathématique suivante

I(t) = (demi-hauteur x facteur d'échelle) / longueur d'une division d'échelle

(20)

(longueur d'une division d'échelle = 17 mm)

III.6.9. Stabilité à la lumière et test de vieillissement de la couleur :

III.6.9.1. Qu'est ce que la couleur ?

La couleur dépend de trois paramètres : la lumière qui éclaire l'objet, la nature de l'objet lui-même, et le système de perception œil / cerveau qui reçoit et interprète le signal lumineux. Le phénomène visuel appelé couleur n'est donc pas une réalité physique mais repose partiellement sur l'origine physique de l'objet, à travers sa réflectance et par la réception physiologique du cerveau de l'observateur.

Dans l'œil, un rayon lumineux est reçu par deux principaux types de cellules tapissant la paroi de la rétine : les bâtonnets responsables de la vision pour une intensité lumineuse faible (120 millions de cellules) et les cônes (7 millions de cellules) assurant la vision diurne et présentant un maximum de sensibilité dans le bleu à une longueur d'onde de 447 nm, le jaune - vert à 540 nm et le rouge à 570 nm. La perception de la sensation de couleur naît d'une absorption différente de la lumière selon le type des cônes concerné. Lors de cette absorption sélective, le spectre du rayon incident est traduit en trois stimuli représentant en première approximation les proportions relatives de bleu, rouge et jaune – vert dont la lumière réfléchie par l'objet est composée. Ces trois signaux sont convertis entre l'œil et le cortex en signaux dits antagonistes noir – blanc, rouge – vert et jaune - bleu.
On peut résumer le type de fonction œil / cerveau et définir les paramètres appropriés **L** (noir / blanc)(y); rouge – vert = **a** (x-y); jaune – bleu = **b** (y-z) comme étant les composants utilisés pour définir la manière dont la couleur est perçue et décrite.

La colorimétrie est la mesure objective et quantitative de la couleur d'un objet de manière à la définir dans un système conventionnel de représentation des couleurs. La détermination de la sensibilité maximale des trois types de cellules rétiniennes coniques a conduit la Commission Internationale de l'Eclairage (CIE) à définir un observateur standard à partir d'une expérience pratiquée sur plusieurs personnes. Cet observateur est caractérisé par trois courbes, appelées fonctions de mélange x, y et z qui sont la moyenne des résultats obtenus et qui indiquent la proportion des trois couleurs nécessaire pour reproduire une couleur particulière.

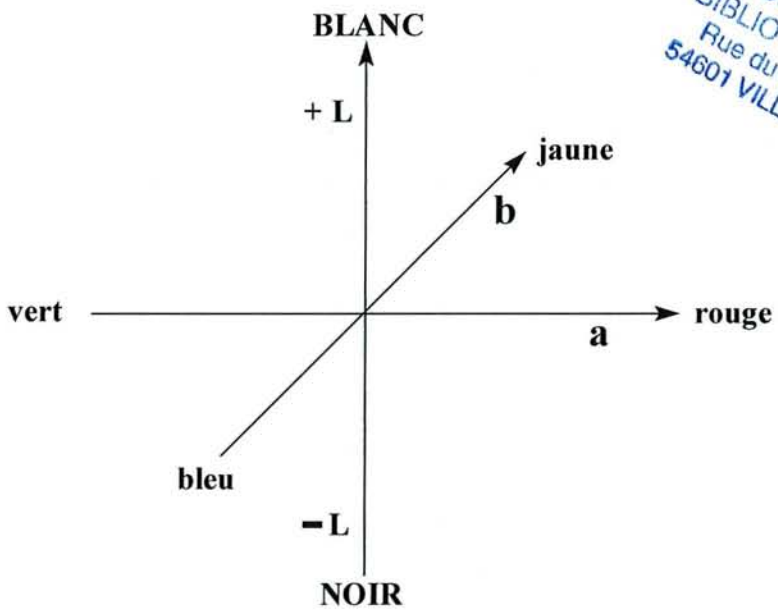
III.6.9.2. Le système d'évaluation de la couleur CIELab 1976 :

Dans ce système d'évaluation de la couleur reconnu et agréé de manière internationale, un plan chromatique est défini par ses axes Vert – Rouge, Bleu - Jaune. L'axe perpendiculaire à ce plan et passant par l'intersection des deux premiers axes précédemment définis représente la clarté. De cette façon, chaque point de couleur peut être exactement défini par ses trois coordonnées L, a et b, où

- L, représente la clarté
- a, représente la composante chromatique vert – rouge
- b, représente la composante chromatique bleu – jaune

Figure III.8. : Représentation du système CIELab 1976

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES
Rue du Jardin Botanique - BP 11
54601 VILLERS-LES-NANCY Cédex



Le système peut également être représenté par ses coordonnées cylindriques **L**, **C** et **h** où

- L, représente la clarté
- C, représente la saturation de couleur (chroma) : $C = (a^2 + b^2)^{1/2}$
- h, représente l'angle de teinte (tonalité) : $h = \arctan (b/a)$

Ce système permet d'obtenir une corrélation correcte entre un écart mesuré entre deux points de couleur et l'écart de couleur effectivement observé par un observateur normal. Ceci permet de définir des distances géométriques dans le plan et dans l'espace, conduisant ainsi à la définition de plusieurs paramètres d'écart de couleur, à savoir :

- ΔL = la variation de la clarté
- $\Delta E = [(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2]^{1/2}$ l'écart total de couleur
- $\Delta C = [(\Delta a)^2 + (\Delta b)^2]^{1/2}$ l'écart de chromaticité
- $\Delta h = |(\arctan (b/a)_A - \arctan (b/a)_B)|$ la différence de teinte, calculée comme écart algébrique

III.6.9.3. Matériel disponible au laboratoire :

Les mesures dans notre cas ont été effectuées sur des échantillons de cuir de dimensions 85 × 60 mm² avant exposition à la lumière ultraviolette (UV), puis placés dans un appareil de vieillissement artificiel, le QUV, qui permet en particulier de reproduire par irradiation UV, le vieillissement que peuvent subir des matériaux au soleil, sous irradiation lumineuse naturelle. Des mesures ont donc été effectuées après 24 et 72 heures d'irradiation UV dans le QUV. Le spectrophotocolorimètre utilisé est un Hunter Lab Color Quest à sphère d'intégration (géométrie de mesure 0°/8° permettant l'éclairage diffus des échantillons et la lecture de la lumière réfléchie à 8° par rapport à la normale). Il est constitué d'une tête de mesure, le spectrocolorimètre lui-même, reliée à une unité de calcul, un ordinateur PC. Il analyse, longueur d'onde par longueur d'onde, l'énergie lumineuse réfléchie ou transmise par un échantillon et détermine ainsi sa courbe de réflectance spectrale. Un réseau de diffraction holographique concave dirige la lumière provenant de l'objet vers une barrette de 32 détecteurs au silicium. La mesure d'énergie lumineuse s'effectue donc pour 32 longueurs d'onde réparties de 10 nm en 10 nm sur une plage s'étendant de 400 à 710 nm (correspondant au domaine visible). A partir de ce spectre de réflectance, le logiciel d'exploitation calcule les divers paramètres de couleur dans le système et pour l'illuminant choisi.

Figure III.9. : Spectrophotocolorimètre



III.6.10. pH :

Le pH des solutions tannantes synthétisées a été mesuré avec un pHmètre Mettler Toledo à électrode d'immersion. Le pHmètre est muni d'une sonde de température et calibré à l'aide de trois solutions tampons de pH 4.0, 7.0 et 10.0. La lecture du pH est directe par écran digital.

III.6.11. la viscosité :

III.6.11.1. Définition :

La viscosité est une propriété des fluides en mouvement que l'on peut définir par la force de frottement s'exerçant entre molécules et qui s'oppose à leurs libres déplacements.

On distingue deux types de viscosité :

La **viscosité dynamique** concernant les liquides newtoniens pour lesquels cette valeur est constante.

La **viscosité cinématique** concernant les fluides non newtoniens pour lesquels la viscosité n'est plus une constante car dépendante du gradient de vitesse pour une température et une pression donnée. Les fluides non newtoniens sont des fluides thixotropes. Leurs viscosités diminuent lorsque la vitesse d'agitation augmente mais reprennent leurs valeurs initiales après un certain temps de repos.

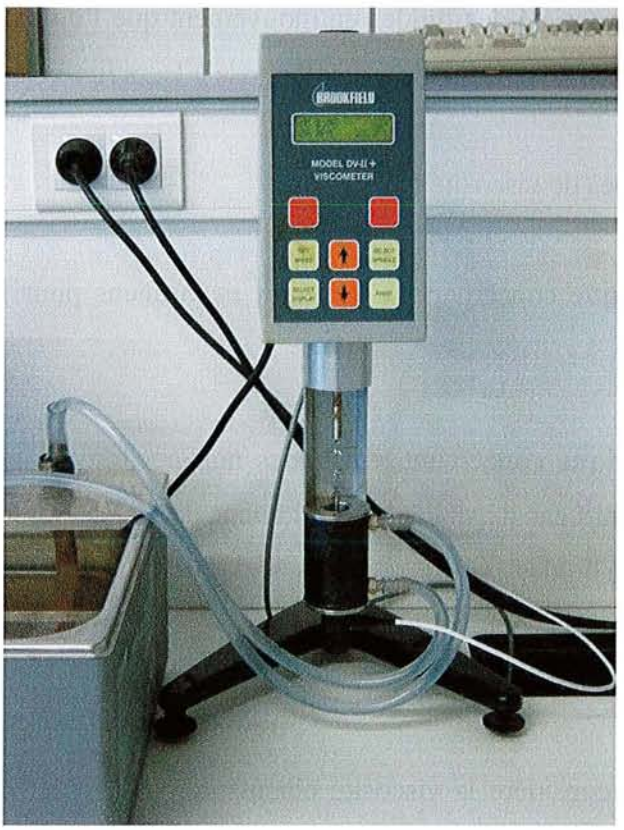
Dans cette étude, on considère la viscosité cinématique. C'est la raison pour laquelle il est nécessaire de préciser la température, la vitesse appliquée et le type de mobile sélectionné pour effectuer la mesure. Suivant le type de mobile sélectionné, la mesure sera plus ou moins précise pour un intervalle de viscosité considéré.

L'unité de viscosité en vigueur est le mPa.s que l'on peut définir de la manière suivante : c'est la viscosité d'un fluide tel qu'une lame plane de 1 m^2 de ce fluide exerce une force retardatrice de 1 N sur une lame identique et parallèle située à 1 m de celle-ci et se déplaçant relativement à la première avec une vitesse de 1 m/s.

III.6.11.2. Matériel disponible au laboratoire :

On utilise un viscosimètre Brookfield à lecture directe digitale de type DV-II muni de mobiles de différents types. Pour chaque mesure, on note la température du liquide, le numéro du mobile utilisé et la vitesse de rotation du mobile.
Pratiquement, les mesures ont été effectuées à une vitesse de 20 tours/min à température ambiante entre 20 et 25°C, et à l'aide du mobile n° 2, sauf lorsque cela est précisé dans les tableaux de mesure.

Figure III.10. : Viscosimètre Brookfield



III.6.12. Mesure de l'extrait sec :

D'après la norme *NF EN 827*, cet essai consiste à définir la masse de produit résiduel après évaporation des solvants.
L'extrait sec est le quotient, exprimé en pourcentage, de la masse du résidu obtenu après évaporation des parties volatiles d'une certaine quantité de produit dans des conditions de chauffage définies en température et en temps sur une masse initiale de produit.

Pour ce faire, on détermine la masse de trois coupelles en aluminium à l'aide d'une balance de précision, on dépose environ 3 grammes de produit dont on mesure la masse précisément. Les trois coupelles sont alors placées dans une étuve à 103°C pendant toute une nuit. A la sortie de l'étuve, et après avoir vérifié que la masse de la coupelle + produit résiduel reste constante, on pèse précisément l'ensemble coupelle + produit résiduel.

L'extrait sec est alors défini en pourcentage par la formule :

$$ES\ \% = 100 \times (M_{\text{produit résiduel+coupelle}} - M_{\text{coupelle vide}}) / M_{\text{produit initial}} \quad (21)$$

et une moyenne est effectuée sur les trois coupelles.

III.6.13. QUV :

Le QUV est un appareil qui permet d'étudier le vieillissement d'échantillons qui subissent les agressions extérieures dues aux intempéries et de simuler en ce sens l'exposition d'échantillons au temps qu'il fait, en termes d'ensoleillement et de pluie.

Nos essais seront réalisés uniquement vis à vis de la simulation de l'ensoleillement et les échantillons sont placés dans le QUV sous exposition à la lumière ultraviolette (U.V.) pendant 24 heures pour une portion déterminée des échantillons et pendant 72 heures pour une autre portion.

Figure III.11. : QUV

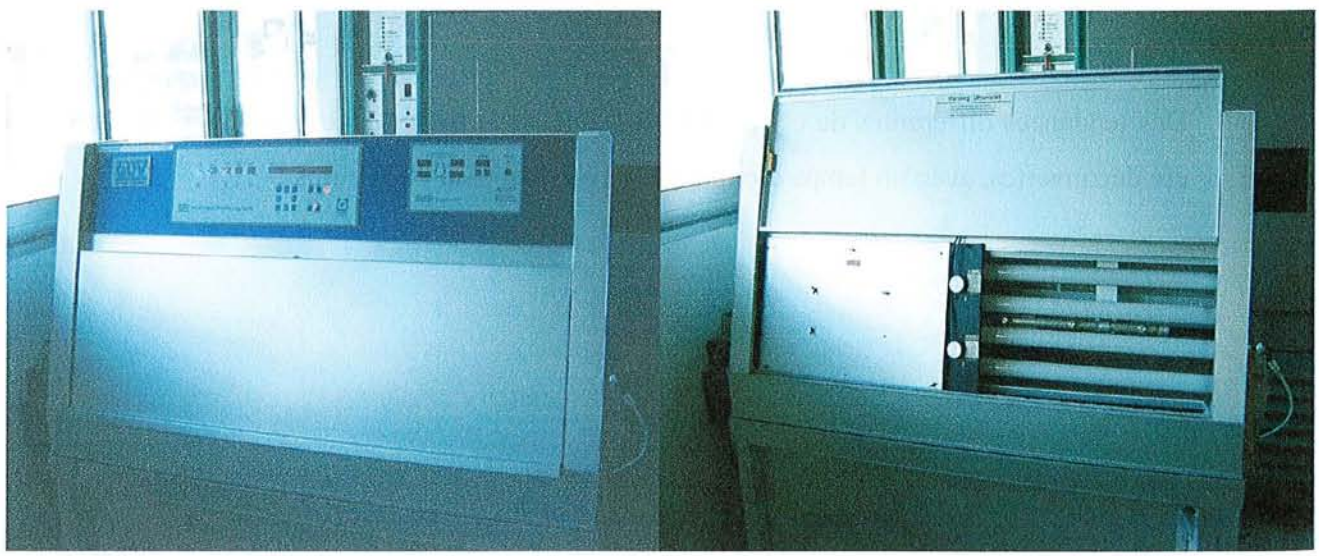
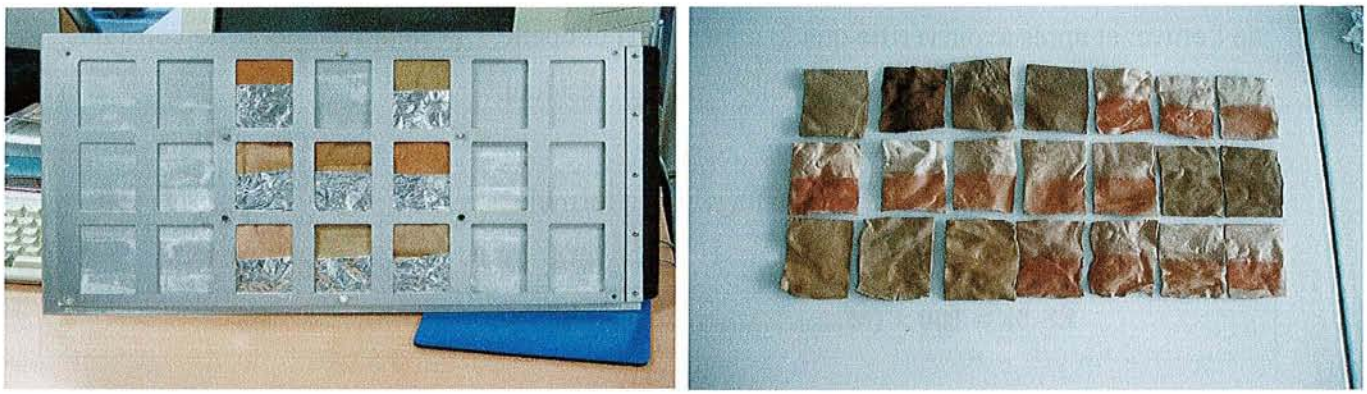


Figure III.12. : Dispositif de maintien des échantillons et exposition dans le QUV d'échantillons de cuir pendant 72 heures sous UV



Les mesures de couleur telles qu'elles ont été définies dans le paragraphe III.6.9. ont été effectuées à l'aide du colorimètre.

III.6.14. Enceinte d'irradiation « SEPAP » :

Des essais complémentaires de vieillissement à l'exposition lumineuse ont été menés au LERMAB à Nancy dans une enceinte d'irradiation de type SEPAP à température contrôlée équipée de 4 lampes à vapeur de mercure moyenne pression qui permet de reproduire des phénomènes représentatifs du photovieillissement naturel, toute radiation de longueur d'onde inférieure à 290 nm absente du spectre solaire étant éliminée. Les échantillons sont fixés sur une tourelle rotative qui assure une irradiation uniforme. Le flux lumineux moyen à 360 nm est de 4.5 mW/cm², ce qui représente une énergie lumineuse 45 fois supérieure à celle du soleil. Cet appareil a permis de suivre en continu et sur une grande période l'évolution des paramètres a, b et L définis dans le système CIELab.

Des tendances différentes de celles trouvées pour des prises de mesure à 24 et 72 heures ont été découvertes, avec un temps d'exposition avoisinant les 800 heures.

Figure III.13. : SEPAP



III.6.15. Mesure de la température de rétrécissement :

III.6.15.1. Principe :

On chauffe progressivement un échantillon de cuir aux dimensions fixées placé dans de l'eau. Cet échantillon est soumis à une traction appliquée par l'intermédiaire d'un contrepoids. A une certaine température, on note une contraction instantanée de l'échantillon matérialisée par un déplacement angulaire d'une aiguille sur un disque gradué. Cette contraction

s'accompagne également d'un durcissement de l'échantillon. La température notée est appelée température de rétrécissement et permet de caractériser la qualité de tannage du cuir et du réseau interne formé. Plus cette température sera élevée, meilleur sera le cuir en terme de résistance à la chaleur. Cette température indique en réalité la stabilité hydrothermale d'un cuir et mesure son degré de tannage [*Rahman et Ahmed, 1993*]. Cette méthode est utilisée communément dans l'industrie du cuir.

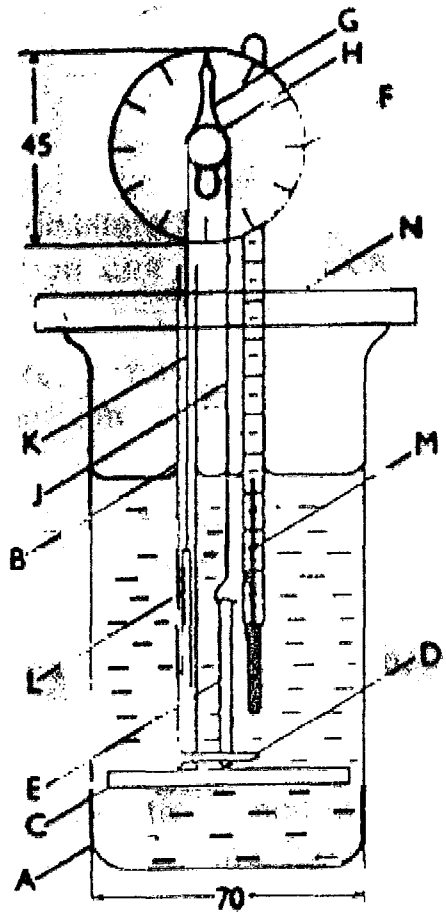
III.6.15.2. Préparation des échantillons :

On découpe plusieurs échantillons de dimensions 50 × 3 mm^2 dans le morceau de cuir tanné en prenant soin de découper des échantillons de manière perpendiculaire. En effet, comme dans le cas du bois, le cuir a un sens de fil particulier et les températures de rétrécissement obtenues seront beaucoup plus élevées dans le cas où la longueur de 50 mm suit le sens des fibres du cuir. L'essai est réalisé sur du cuir à l'état humide, au sortir du processus de tannage.

III.6.15.3. Procédure d'essai :

On réalise deux trous à l'aide d'une pointe aux extrémités de l'échantillon de cuir dans le sens de la longueur. L'échantillon est alors placé entre les deux crochets et mis en traction par l'intermédiaire d'un fil métallique relié à un contrepoids par l'intermédiaire d'une poulie. La poulie est munie d'une aiguille qui se déplace d'un certain angle dans le cas d'une tension du fil métallique. Le tout est placé dans un bécher rempli de 500 mL d'eau à température ambiante en début d'expérience que l'on fait chauffer par un gradient de température de 2°C par minute grâce à une plaque chauffante munie d'un agitateur magnétique. Lorsque l'aiguille bouge dans le sens d'une contraction, on note la température atteinte par lecture sur un thermomètre plongé dans l'eau à hauteur de l'échantillon de cuir.

Figure III.14. : Schéma de principe



A : Bécher en verre 500mL, diamètre intérieur 70 mm ± 2 mm pourvu d'un barreau aimanté pour agitation magnétique.

B : Tube de diamètre interne 4 mm.

C : Disque de métal soudé sur **B**.

D : Pointe de maintien de l'échantillon de cuir.

E : Echantillon de cuir.

F : Cadran de diamètre 45 mm gradué. Les divisions sont distantes d'un millimètre.

G : Indicateur de position.

H : Poulie de diamètre 10 mm.

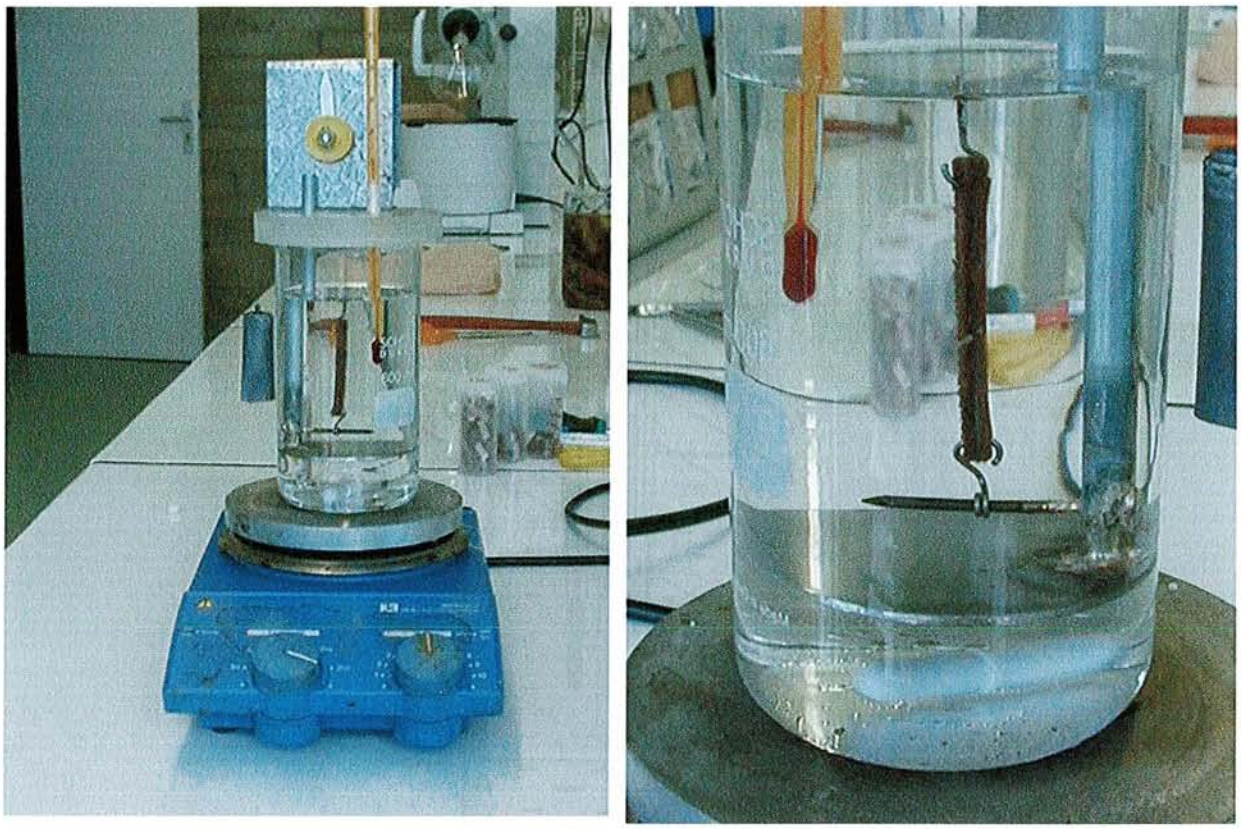
J, K : Fil métallique auquel est suspendu d'un côté le contrepoids (**K**) et de l'autre l'accroche pour l'échantillon de cuir (**J**).

L : Contrepoids de 122 g.

M : Thermomètre gradué de 10 à 110°C, précision au degré près.

N : Couvercle en Plexiglas.

Figure III.15. : Dispositif de mesure de la température de rétrécissement disponible au laboratoire



Il faut noter que les cuirs tannés au chrome donnent en général une température supérieure à 100°C. Dans le cas de l'utilisation de notre système de mesure disponible au laboratoire, la température atteinte ne peut dépasser 92°C qui sera donc donnée comme température de référence et température de rétrécissement du cuir tanné au chrome. Il est très important de le signaler pour ne pas être étonné des résultats communiqués par l'industrie qui pourront être supérieurs.

III.6.16. Analyse Thermomécanique :

III.6.16.1. Introduction :

L'Analyse Thermomécanique permet entre autres d'étudier l'évolution du module d'élasticité de matériaux en fonction de la température. Le principe consiste à appliquer une force oscillant périodiquement entre deux valeurs pour une fréquence fixée et de mesurer les déplacements résultants. C'est ce que l'on appelle la déflexion.

L'échantillon considéré peut être sollicité mécaniquement de différentes manières : flexion trois points, compression, traction.

Dans le cas des adhésifs pour le bois, l'étude a été menée pour des sollicitations mécaniques de l'échantillon en flexion trois points [*Trosa, 1999 ; Zhao, 2001 ; Kamoun, 2000 ; Garnier, 2002 ; Properzi, 2002 ...*].

En ce qui concerne l'étude du tannage du cuir et face à une littérature pauvre dans le domaine de l'étude du tannage et du comportement du collagène par analyse thermomécanique [*Naimark et al, 1998*], il semblait plutôt inapproprié de solliciter l'échantillon de cuir en flexion trois points. Des essais d'analyse thermo-mécanique ont été effectués sur des échantillons de cuir en compression [*Bosch et al., 2001*].

L'idée est alors venue de solliciter l'échantillon en traction de manière à se rapprocher en quelque sorte de l'essai de détermination de la température de rétrécissement qui sollicite également l'échantillon en traction. En effet, la résistance en traction d'un échantillon de cuir est liée à la proportion de fibres du réseau d'enchevêtrement orientées dans la direction sollicitée dépendant des forces intermoléculaires et liaisons entre les chaînes de type polypeptide et les agents de tannage [*Rahman et Ahmed, 1993*].

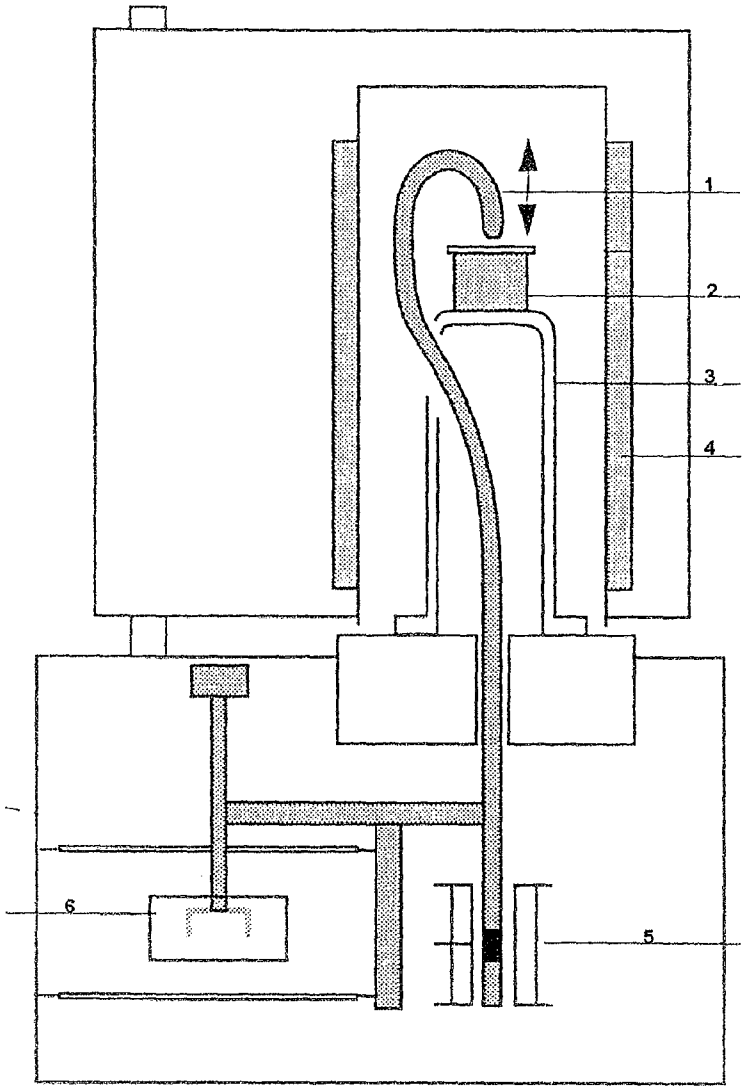
Ce type de sollicitation a été effectué sur des fibres textiles [*Price et Foster, 1999 ; Tsukada et al., 1998*] pour rapprocher les résultats du phénomène de contraction, rétrécissement des fibres.

Cet essai permet d'étudier les interactions qui se passent entre l'agent de tannage et la peau, de mieux comprendre les mécanismes de formation et de dégradation du réseau interne qui conduisent à la production du cuir et d'évaluer par un nouveau procédé la manière dont a été tannée la peau.

III.6.16.2. Principe :

L'analyseur thermomécanique TMA est constituée de deux parties : le four qui permet d'élever la température de l'échantillon et la partie mécanique constituée de la canne qui applique une force sur l'échantillon. Cette force est contrôlée par le dispositif magnétique.

Figure III.16. : Schéma de principe de la TMA



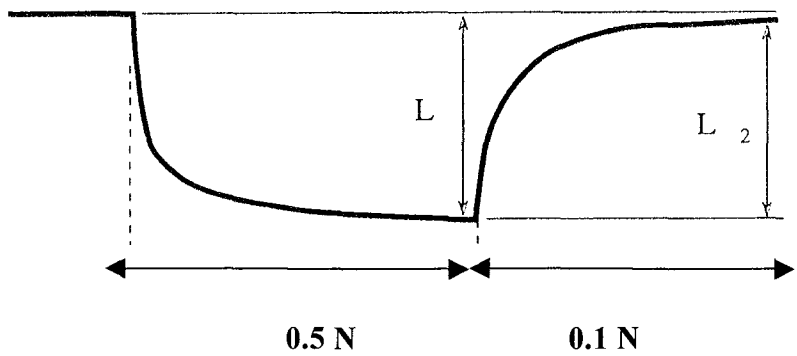
1 : canne **2 : support d'échantillon** **3 : support en quartz**
4 : four **5 : capteur de déplacement** **6 : dispositif magnétique**

Le four permet d'appliquer une température isotherme à l'échantillon pour une durée déterminée ou de travailler en gradient de température pour une plage de température choisie et un gradient choisi.

Le support et la canne sont en quartz de manière à résister aux hautes températures tout en conservant des propriétés mécaniques stables pour réaliser les essais. De plus, les variations dimensionnelles du quartz en fonction de la température sont très faibles.

Le dispositif magnétique permet l'alternance du sens de la force appliquée à l'échantillon. Un capteur de déplacement permet de mesurer les déplacements résultants liés à la réponse de l'échantillon.

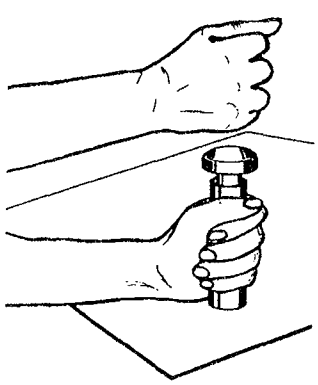
Figure III.17. : Réponse de l'échantillon sous l'action de deux forces oscillantes pour une période définie



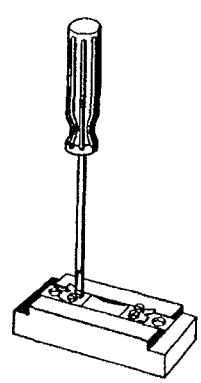
III.6.16.3. Préparation de l'échantillon et déroulement de l'essai :

On prélève un échantillon directement dans le cuir par empreinte d'un gabarit. L'échantillon de dimensions 14.5 × 5.5 mm² et d'épaisseur variable comprise entre 0.5 et 1.8 mm mesurée au pied à coulisse est ensuite maintenu dans deux pinces par des vis comme le montre le dessin ci-dessous. L'ensemble est alors placé dans le dispositif de mesure en traction.

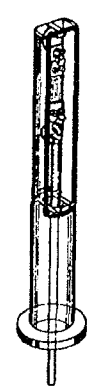
Figure III.18. : Préparation de l'échantillon



Découpage



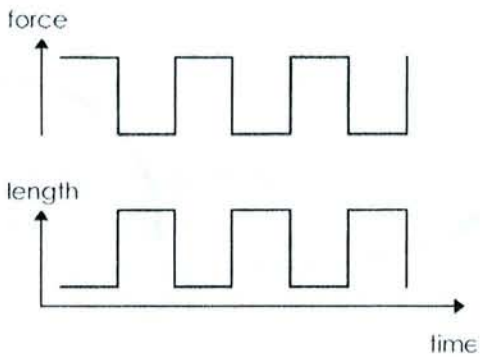
Calibre du montage



Mise en place dans le dispositif de mesure en traction

Dans le cas de notre étude, on applique à l'échantillon de cuir une force oscillante entre 0.1 et 0.5 N sur une période de 12 s (6 s et 6 s).

Figure III.19. : Force appliquée à l'échantillon pendant l'expérience TMA

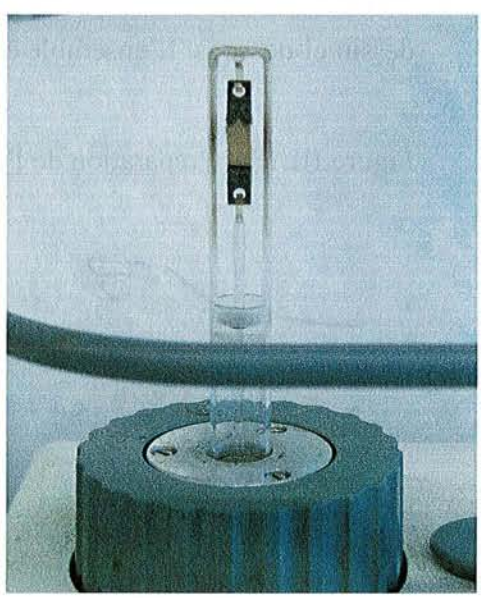


L'échantillon subit un gradient de température de 10°C/min appliqué de 25 à 250 °C.

Le dispositif expérimental du laboratoire est représenté sur la figure IV.20.

Figure III.20. : Dispositif de TMA et détail sur l'échantillon de cuir sollicité en traction





III.6.16.4. Analyse et expression des résultats :

Il y a deux manières d'analyser les résultats.

La méthode classique, empruntée de l'analyse effectuée pour les adhésifs à bois, consiste, à partir des courbes de déflexion obtenues en fonction de la température, à déterminer le module d'Young E du matériau pour une sollicitation en traction en fonction de la température par l'application de la formule :

$$\mathbf{E = \Delta F\ L_0 / (A\ \Delta L)}$$

(22)

Où - E, module d'Young est exprimé en MPa (1 MPa = 1 N / mm²)

- ΔF est la différence entre les deux forces appliquées exprimée en N, donc ici 0.4 N
- L_0 est la longueur sollicitée en traction exprimée en mm, soit ici 14.5 mm
- A est la surface transversale de l'échantillon , soit ici 5.5 × épaisseur (mm²)
- ΔL est la déflexion mesurée (en mm)

A partir de cette représentation graphique du module d'Young en fonction de la température, on détermine les maxima en relevant les températures correspondantes aux pics ainsi que l'intensité de ces pics.

La seconde méthode, inspirée du travail de *Bosch et al. en 2001*, consiste à travailler directement sur les courbes de déflexion, par détermination de trois températures caractéristiques : T_1 et T_2 correspondent à des températures extrapolées, points d'intersection des trois tangentes définissant les trois zones de la courbe obtenue. En étudiant la dérivée première de la courbe de déflexion en fonction de la température, on note également la température T_r atteinte au pic minimum, qui correspond au point d'inflexion de la courbe de déflexion situé entre T_1 et T_2.

D'après *Jaffe et al., en 1997*, T_1 correspondrait à la température de transition vitreuse T_g de l'échantillon et T_2 à la température de fin de région de transition vitreuse. Quant à T_r, elle correspondrait à la température liée au taux maximal de relaxation.

III.6.17. Détermination de la Demande Biologique en Oxygène des tannins (D.B.O.) et de la Demande Chimique en Oxygène (D.C.O.) :

III.6.17.1 : Introduction :

La demande biologique en oxygène des tannins (D.B.O.) est définie comme étant la quantité d'oxygène dissous qui est consommée sous des conditions expérimentales bien définies et un intervalle de temps bien défini pour la décomposition bactérienne des composés organiques présents dans un échantillon d'eau. La D.B.O. est donc un test biologique empirique pour lequel les conditions moyennes, la concentration initiale en oxygène dans l'échantillon et le type de bactérie jouent un rôle décisif. Tous ces paramètres rendent difficiles la répétition exacte du test en comparaison avec l'exactitude des tests de demande chimique en oxygène (D.C.O.). Cependant, le test D.B.O. fournit des informations valables concernant la pollution des eaux usées et leur traitement par des stations d'épuration [*Chattopadhyay et al., 1999*].

III.6.17.2 : Principe :

La décomposition biochimique des composés organiques se passe en général en deux phases : pendant la première phase, les composés à base de carbone sont décomposés en CO_2 et H_2O. Pendant la seconde phase, appelée nitrification, qui commence généralement après dix jours d'incubation, l'ammonium s'oxyde en nitrite puis en nitrate.

L'achèvement du procédé d'oxydation biologique à 20°C prend une période approximative de 20 jours (DBO_{20}). Cependant, la valeur de DBO est généralement mesurée après 5 jours, en absence de lumière pour éviter l'influence de la production d'oxygène photosynthétique par les micro algues. Dans ce cas, on parle du DBO_5 (qui correspond à peu près à 70% du DBO_{20}).

La valeur de DBO est généralement inférieure à la valeur du DCO puisque le DCO est capable d'oxyder les composés organiques et inorganiques présents. Plus la différence entre DCO et DBO sera grande, moins les composés chimiques présents seront biodégradables.

La méthode de détermination de DBO utilisée est la méthode de Warburg : l'activité des bactéries consomme O_2 et produit CO_2. En procédant dans un système fermé et en éliminant

le CO_2 produit par absorption sur KOH, on arrive à une diminution progressive de la pression de gaz qui peut être mesurée avec des jauges de pression appropriées. Une échelle graduée en mg O_2 /litre permet de lire directement la valeur de DBO.

III.6.17.3 : Procédure d'essai :

Les conditions expérimentales qui ont besoin d'être respectées dans notre cas pour obtenir des résultats valables sont les suivantes :

Volume de l'échantillon : 250 mL, contenant (i) du tannin en poudre à une concentration de 1 g/l, inoculé par (ii) 10 mL de liquide de boues actives issues des bassins de retraitement, et en tant que (iii) nutriments 1 mL/L de chacune des solutions A, B, C et D décrites ci-dessous.
Solution A: 0.25 g/L $FeCl_3$ $6H_2O$
Solution B: 27.5 g/L de $CaCl_2$ anhydre
Solution C: 22.5 g/L $MgSO_4$ $7H_2O$
Solution D: (tampon) 8.5 g KH_2PO_4; 33.4 g NaH_2PO_4; 21.7 g K_2HPO_4; 1.7 g NH_4Cl
dans un litre d'eau distillée.

La mesure de la valeur d'oxygène est relevée chaque jour. Les mesures obtenues sur une solution de contrôle à blanc, à savoir une solution contenant juste des nutriments et l'inoculum, doivent être soustraites des mesures des échantillons.

III.7. Références bibliographiques :

Atkins, P.W. : *Physical Chemistry.* 5th edition, Oxford Academy Press, 1994.

Bahr, U. et al. : *Mass spectrometry of synthetic polymers by uv-matrix-assisted laser desorption/ionization.* Anal Chem., 64, 2866-2869, 1992.

Bosch, T. et al. : *Characterization of retanned chrome bovine leather by thermomechanical analysis.* J. Appl. Polym. Sci, 82, 314-322, 2001.

Breitmaier, E et Voelter, W. : *Carbon-13 spectroscopy*, 13th edition, VCH, Weinheim, 1987.

Chattopadhyay, B. et al. : *Characterization and ecotoxicity studies of tannery wastes envisaging environmental impact assesment.* J. Amer. Leather Chem. Ass., 94, 337-346, 1999.

Covington, A.D. et Shi, B. : *High stability organic tanning using plant polyphenols. Part 1. The interactions between vegetable tannins and aldehydic crosslinkers.* J. Soc. Leather Technol. Chem., 82, 64-71, 1998.

Cremonini, C. et al. : *MUF upgrading and phenol substitution by tannin in PMUFs.* Holz Als Roh und Werkstoff, 54, 4, 1996.

Danis, P.O. et al. : *The analysis of water-soluble polymers by matrix-assisted laser desorption time-of-flight mass spectrometry.* Org Mass Spectrom., 27, 843-846, 1992.

Danis, P.O. et Karr, D.E. : A facile sample preparation for the analysis of synthetic organic polymers by matrix-assisted laser desorption/ionization. Org Mass Spectrom., 28, 923-925, 1993.

DIN 53315 : Testing of leather - Determination of formaldehyde content in leather. March 1996.

Ehring, H. et al. : *Role of photoionization and photochemistry in ionization processes of organic molecules and relevance for matrix-assisted laser desorption ionization mass spectrometry.*Org Mass Spectrom., 27, 472-480, 1992.

Garcia, R. et al. : *Ionic Polycondensation effects on the radical autocondensation of polyflavonoid tannins : an ESR study.* J. Appl. Polym. Sci, vol 65, 2623-2633, 1997.

Garnier, S. : *Etude de la réologie de résines synthétiques (PF) et de résines naturelles (tannins).* Thèse de doctorat en co-tutelle France-Afrique du Sud, UHP Nancy I, Université technique de Prétoria, 2002.

Jaffe, M. et al. : *Characterization of polymeric materials.* 2nd ed., Turi, E. A., Ed., Academic Press, New York, Vol. II, Chapter 7, pp 1809-1812, 1997.

Kamoun, C. : *Mise au point de nouveaux adhésifs aminoplastiques pour panneaux de particules.* Thèse de doctorat de l'UHP, Nancy I, 2000.

Kamoun, C. et al. : Etude par spectroscopie de Résonance Paramagnetique Electronique de la photodégradation des lignines extraites du bois de pin radiata (pinus radiata d. don). Ann. For. Sci. 56,563, 1999.

Karas M, et al. : . Int J Mass Spectrom Ion Proc. 1987; 78: 53.

Lambiotte & Co. *Technical data sheet.* Brussels, 1999.

Masson, E. et al. *: Comparative kinetics of induced radical autocondensation of polyflavonoid tannins. I. Modified and nonmodified tannins.* J. Appl. Polym. Sci, 60, 263-269, 1996.

Masson, E. et al. *: Comparative kinetics of induced radical autocondensation of polyflavonoid tannins. II. Flavonoid units effects.* J. Appl. Polym. Sci, 64, 243-265, 1997.

Mercer, T.A. et al. : *Considerations on the principles of preparation of melamine-urea-formaldehyde adhesive resins for particleboard.* Holzforschung und Holzverwertung, No 3, 51-54, 1994.

Naimark, W.A. et al *: Thermomechanical analysis of collagen crosslinking in the developing lamb pericardium.* Biorheology, 35, 1-16, 1998.

NF EN 827 *: Adhésifs - Détermination de l'extrait sec conventionnel et de l'extrait sec à masse constante.* AFNOR, Janvier 1995.

NIOSH, National Institute for Occupational and Safety Health. IDLH Tables ; OSHA regulations (Standards – 29CFR), table Z1, limits for air contaminants, 1910.1000.

Pasch, H. et Gores, F. : *Matrix-assisted laser desorption/ionization mass spectrometry of synthetic polymers. ii: analysis of poly(methylmethacrylate).* Polymer, 36, 1999-2005, 1995.

Pizzi, A. : *Advanced wood adhesives technology.* Marcel Dekker Inc., New York, p 86-87, 1994.

Pizzi, A. et al. : *Acetal-induced strength increases and lower resin content of MUF and other polycondensation adhesives.* J. Appl. Polym. Sci., 84, 2561-2571, 2002.

Price, D.M. et Foster, G.M. : *Modulated-temperature thermomechanical analysis of fibres.* J. Therm. Anal. Calorim., 56, 649-654, 1999.

Properzi, M. : *Développement et utilisations de nouvelles résines Mélamine Urée Formaldéhyde (MUF) pour le bois.* Thèse de doctorat en co-tutelle France-Italie, UHP Nancy I, Université de Florence, 2002.

Rahman, M.A. et Mostaque Ahmed, M. : *Studies on the effect of retannage on the properties of chrome tanned leather.* Bangladesh J. Sci. Ind. Res. XXVIII, No 4 , 8-16, 1993.

Sylla, M : *Rôle des molécules phénoliques sur la photopolymérisation : application à des résines de finition pour le bois.* Thèse de doctorat, UHP Nancy I, 2001.

Trosa, A. : *Résines à base de polyphénols naturels à très faible émission de formaldéhyde dans le collage de panneaux de bois.* Thèse de doctorat de l'UHP, Nancy I, p 169 à 177, 1999.

Tsukada, M. et al. : *Structure and molecular conformation of tussah silk fibroin films treated with water-methanol solutions : dynamic mechanical and thermomechanical behavior.* J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys., 36, 2717-2724, 1998.

Zanetti, M. et al. : *Acetals – induced strength increase of MUF polycondensation adhesives – Part 2 : solubility and colloidal state disruption.* J. Appl. Polym. Sci., in press, 2002.

Zhao, C. : *Développement de résines thermodurcissables Phénol-Formaldéhyde (PF) et Phénol-Urée-Formaldéhyde (PUF) pour panneaux de particules et autres panneaux composites à base de bois et capables de vitesse de durcissement très élevée.* Thèse de doctorat de l'UHP, Nancy I, 2001.

PARTIE IV

RESULTATS ET DISCUSSION

IV. 1. Résultats obtenus pour la caractérisation des matériaux naturels :

IV.1.1. Analyse des matières tannantes :

L'analyse des différents tannins étudiés est présentée dans les tableaux IV.1. à IV.5. Elle a été conduite par différentes méthodes, détermination de la quantité de tannins, non tannins et insolubles par la méthode INT/RC pour les tannins extraits à l'éther uniquement alors que la méthode de poudre (méthode FM) de peau est utilisée pour tous les tannins, extraits à l'eau ou à l'éther mais aussi détermination du pourcentage de matière sèche, pH, quantification des sédiments, des points rouges et des points jaunes.

IV.1.1.1. Tannin de châtaignier C :

Tableau IV.1. : Tannin de châtaignier C

	FM analyse	INT/RC analyse
Tannins	76.8%	79.9%
Non-tannins	18.9%	15.8%
Insolubles	0.8%	0.8%
T/nT	4.06	5.06
Total matière sèche	95.7%	
pH à 10% conc.	3.25	
Sédiments (vol.)	0.8%	
Points rouges	3.9	
Points jaunes	16.5	

On remarque une légère différence de résultats pour l'analyse des matières tannante et non tannante entre les deux méthodes appliquées. Le rapport T / NT n'est pas très élevé et ceci s'explique par le fait que le tannin de châtaignier C est un tannin hydrolysable.

IV.1.1.2. Tannin de type T 80 :

Tableau IV.2. : Tannin T 80

	FM analyse	INT/RC analyse
Tannins	-	91.8%
Non-tannins	-	3.6%
Insolubles	-	0.0%
T/nT	-	25.5
Total matière sèche	95.4%	
pH à 10% conc.	2.80	
Sédiments (vol.)	0.0%	

L'analyse de poudre de peau (FM analyse) n'a pas été réalisée puisque ce tannin est extrait à l'éther.

La proportion en tannins de ce matériau est très élevée et due au fait que contrairement aux autres tannins étudiés qui sont de nature hydrolysable, celui-ci est un tannin condensé.

IV.1.1.3. Tannin de châtaignier CW :

Tableau IV.3. : Tannin CW

	FM analyse	INT/RC analyse
Tannins	75.34%	-
Non-tannins	19.53%	-
Insolubles	0.04%	-
T/nT	3.86	-
Total matière sèche	94.91%	
pH à 10% conc.	3.38	
Sédiments (vol.)	0.6%	
Points rouges	1.2	

Points jaunes	3.8

Le tannin de châtaignier CW présente une proportion un peu plus importante de « non tannins » que le tannin de châtaignier C, due au traitement chimique qu'il a subi. De plus, la proportion de points rouges et de points jaunes est beaucoup moins importante dans le cas du châtaignier CW ce qui est absolument évident puisque ce tannin a une couleur très claire et a été élaboré dans ce but.

IV.1.1.4. Tannin de Tara (à l'état de déchets encore humides) :

Tableau IV.4 : Tannin de Tara

	FM analyse	INT/RC analyse
Tannins	8.7%	9.9%
Non-tannins	9.4%	7.6%
Insolubles	17.0%	17.6%
T/nT	0.92	1.3
Total matière sèche	35.1%	
pH à 10% conc.	-	
Sédiments (vol.)	-	
Points rouges	0.5	
Points jaunes	1.0	

La teneur en tannins est très faible car il s'agit ici de résidus de tannin au niveau de déchets, ce qui signifie qu'il reste très peu de matière active dans ce type de produit. La matière sèche est également faible puisque les résidus étudiés sont encore à l'état humide. Par contre ; la teneur en points rouges et jaunes est très faible.

IV.1.1.5. Bretax C :

Tableau IV.5 : Bretax C

	FM analyse	INT/RC analyse
Tannins	44.4%	50.5%
Non-tannins	50.5%	41.8%
Insolubles	0.2%	0.2%
T/nT	0.88	1.21
Total matière sèche	95.1 – 92.5%	
pH à 10% conc.	-	
Sédiments (vol.)	0.0%	
Points rouges	-	
Points jaunes	-	

Le rapport tannins / non tannins n'est pas étonnant puisque le bretax est un déchet lignocellulosique. Or le bois est composé en moyenne de 70 % d'hémicellulose et de 28 % de lignine, elle-même renfermant des tannins. De plus, il s'agit ici aussi d'un déchet, donc un produit moins réactif que le produit initial dont il est issu.

IV.1.2. Analyse du taux de phénol et de formaldéhyde :

Les résultats obtenus pour les matériaux étudiés sont rassemblés dans le tableau n° IV.6.

Tableau IV.6. : Taux de phénol et de formaldéhyde libres

	Tannin C	Tannin CW	T80	Tara (déchets)	Bretax C
Formaldéhyde (ppm)	0	0	0	0	0
Phénol (ppm)	0	0	0	0	0

On remarque que tous les matériaux étudiés ont des taux de phénols et de formaldéhyde libres nuls.

IV.1.3.Taux de cendres :

Le tableau n° IV.7 montre les résultats obtenus pour les différents matériaux étudiés.

Tableau IV.7 : Taux de cendres

	Tannin C	Tannin CW	T80	Tara (déchets)	Bretax C
Cendres (%)	1.04	1.79	0.32	11.4	20.0

Le taux de cendres est beaucoup plus élevé dans le cas du Tara et du Bretax C, ce qui s'explique par le fait que ces deux composés sont des déchets présentant une proportion plus élevée de matière inerte.

IV.1.4 Analyse de la masse moléculaire :

Les différents résultats sont présentés dans les tableaux ci-dessous IV.8 à IV.12. Il faut noter cependant que la présence des pics obtenus à des temps d'élution avoisinant 2.25 et 7.17 minutes sont dus respectivement à la limite d'exclusion totale et à la limite de perméation totale.

Ces résultats permettent en outre d'évaluer la capacité de pénétration des matériaux dans la peau : pour des masses moléculaires plus élevées, il sera plus difficile de tanner la peau dans la totalité de son épaisseur.

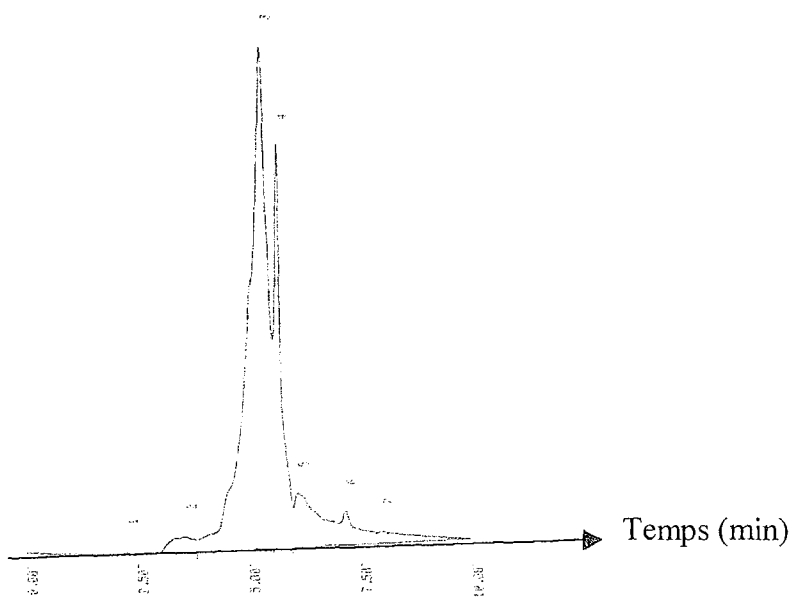
IV.1.4.1. Tannin de châtaignier C :

Tableau IV.8. : Tannin de châtaignier C distribution de masse moléculaire par chromatographie d'exclusion stérique (SEC)

Masse moléculaire	Proportion relative
300 000	2.9 %
2 000	67.4 %
800	20.3 %
200	9.4 %

Le tannin de châtaignier C comporte essentiellement des éléments de masse moléculaire de l'ordre de 2000 Da (Dalton) et la proportion en masse moléculaire supérieure à 2000 est très faible.

Figure IV.1 Chromatogramme d'exclusion stérique du tannin de châtaignier C



IV.1.4.2. Tannin T 80 :

Tableau IV.9. : Tannin T80 distribution de masse moléculaire par chromatographie d'exclusion stérique (SEC)

Masse moléculaire	Proportion relative
1 000 000	0.5 %
9 000	74.3 %
4 000	19.7 %
800	4.4 %
200	1.1 %

La plus forte proportion est atteinte pour une masse moléculaire avoisinant les 9000 Da. C'est un tannin condensé, d'où l'obtention de masses moléculaires plus importantes.

IV.1.4.3. Tannin de châtaignier CW :

Tableau IV.10 : Tannin de châtaignier CW distribution de masse moléculaire par chromatographie d'exclusion stérique (SEC)

Masse moléculaire	Proportion relative
1 000 000	1.1 %
25 000	21.6 %
2000	54.3 %
800	16.3 %
200	6.7 %

En comparaison avec le tannin de châtaignier C, on atteint cette fois-ci une proportion plus importante de masses moléculaires nettement plus élevées. Ceci s'explique par le fait que le châtaignier CW est composé en particulier d'un pourcentage de tannin T 80.

IV.1.4.4. Tannin de tara :

Tableau IV.11. : Tannin de tara (extrait des déchets) distribution de masse moléculaire par chromatographie d'exclusion stérique (SEC)

Masse moléculaire	Proportion relative
1 000 000	1.2 %
7 000	68.2 %
2 000	25.6 %
150	5 %

On peut affirmer que les pourcentages de masse moléculaire à 1 000 000 et à 7 000 représentent les hémicelluloses, celluloses et carbohydrates et que le pourcentage à 2000 représente la partie du tannin hydrolysable.

IV.1.4.5. Bretax C :

Tableau IV.12 : Bretax C lignosulfonate distribution de masse moléculaire par chromatographie d'exclusion stérique (SEC)

Masse moléculaire	Proportion relative
20 000-40 000 distribution étendue	25.1 %
10 000	7.4 %
7 000	9.0 %
1500	19.9 %
700	23.3 %
150	9.9 %

80	5.4 %

La variabilité des résultats est plus grande dans ce cas, et il est difficile de déterminer une masse moléculaire majoritaire. Ceci est dû au fait que les déchets lignocellulosiques comportent des éléments de natures très différentes .

IV.1.5. Analyse par chromatographie liquide haute performance (HPLC) :

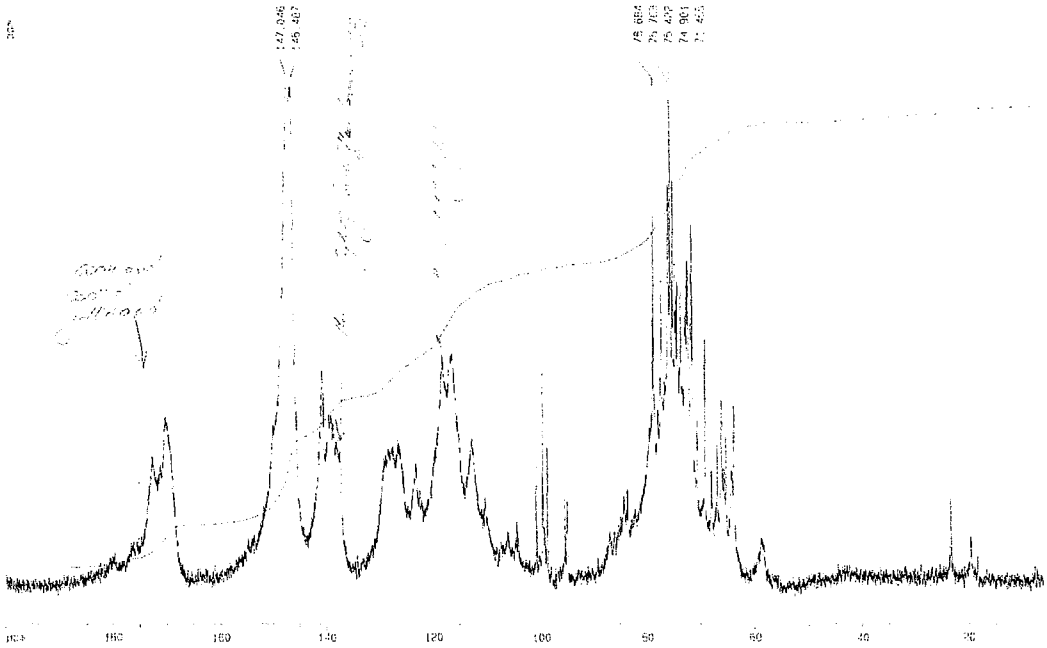
Les chromatogrammes obtenus sont présentés en Annexes 3A.
Les analyses ont été effectuées sur le tannin de châtaignier C, le tannin de châtaignier CW et le tannin T 80.
On retrouve le même type de résultats que ceux obtenus en chromatographie d'exclusion stérique. Ainsi le tannin de châtaignier CW présente une proportion plus importante de masses moléculaires élevées, que le châtaignier C mais restant en majorité vers un temps d'élution de 4 minutes 30. Le tannin T 80 présente des proportions de masses moléculaires encore plus élevées dont la majorité se situe pour un temps d'élution avoisinant les 16 minutes 45.

IV.1.6. Analyse spectrométrique C^{13} RMN des matériaux étudiés :

L'analyse approfondie C^{13} RMN a été réalisée sur tous les matériaux expérimentaux. Les spectres sont étudiés sur la plage d'analyse en ppm complète ainsi que sur certaines régions plus restreintes sur lesquelles sont détaillés et identifiés des pics caractéristiques (voir Annexes 3B).

IV.1.6.1. Analyse C^{13} RMN de l'extrait de tannin de châtaignier :

Figure IV.2. : Spectre C^{13} RMN du tannin de châtaignier C



La figure IV.2 montre le spectre quantitatif d'un extrait de tannin de châtaignier commercial (Tannins C et CW, le spectre restant très similaire pour les deux espèces). Dans ce spectre, la nature polygallique de l'extrait de tannin de châtaignier est montrée de manière flagrante. On retrouve les signaux bien définis des groupes carboxyles –COOH et –COO^- de l'acide gallique à respectivement 172.8 et 170.1 ppm ainsi que le signal du groupe carboxyle de l'ester de l'acide gallique –COOR aux alentours de 171 ppm indiquant clairement le nombre de groupes d'acide carboxylique de l'acide gallique qui ont été estérifiés.

Ceci montre également (i) l'existence d'une chaîne polygallique dans laquelle les unités d'acide gallique sont liées par des groupes de type ester entre le groupe acide carboxylique d'une unité d'acide gallique et entre les groupes hydroxyles du noyau phénolique de l'unité d'acide gallique suivante.

On voit aussi (ii) l'existence d'esters entre le groupe –COOH de l'acide gallique et les portions résiduelles de sucre constituant la partie intégrante des unités basiques de tannin de châtaignier, à savoir la castalagine et la vescalagine.

Cette seconde explication est celle qui semble la plus plausible.

Dans ce même spectre, on voit également les trois carbones du noyau aromatique portant les groupes –OH appartenant à l'acide gallique, à 147.0 ppm, 146.4 ppm et ces mêmes carbones à 140.65 ppm mais cette fois-ci appartenant à une part d'acide gallique dans laquelle le motif

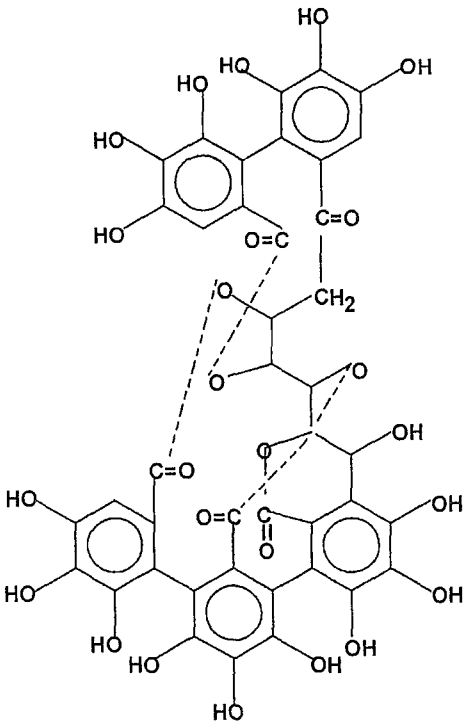
de couplage des groupes phénoliques ionisés / non ionisés $-O^-$ / –OH et $-COO^-$ / –COOH de l'acide gallique est différent de ceux observés à 147.0 ppm et 146.4 ppm.

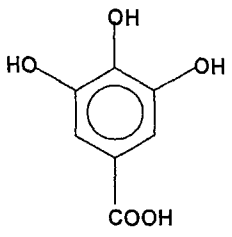
Les carbones aromatiques non substitués présents sur l'anneau d'acide gallique sont indiqués par les signaux obtenus dans la région 126-130 ppm et particulièrement par la présence de deux pics principaux à 118.0 et 116.3 ppm.

Le carbone aromatique sur lequel est placé le groupe acide carboxylique de l'acide gallique et les variations dues aux différents schémas d'ionisation de la chaîne latérale sont représentés par les signaux de la région 138-139 ppm.

Dans la région 60-90 ppm, on distingue la série des pics importants en terme d'intensité, due à la présence à la fois des carbohydrates monomères et surtout polymères (hémicelluloses dégradées). Ces signaux de polyalcools appartiennent à la fois aux résidus des carbohydrates présents dans l'extrait mais non liés au tannin (qui constituent la majorité) ainsi que les résidus des carbohydrates qui font partie intégrante de la structure polyphénolique du tannin. Dans ce contexte, pour montrer que ceci est effectivement le cas, il est intéressant d'observer particulièrement dans le spectre détaillé par régions (voir figure 10 Annexes 3 B) que la plupart des signaux caractéristiques des polyalcools des constituants principaux du tannin de châtaignier, à savoir vescalagine et castalagine sont très nettement observés à 77.89, 71.45, 69.12 et 65.2 ppm et ceci parmi la quantité inchiffrable de pics provenant des carbohydrates polymères non – tannins présents dans l'extrait.

Figure IV.3 : Structures semi - développées des molécules d'acide gallique et de castalagine / vescalagine



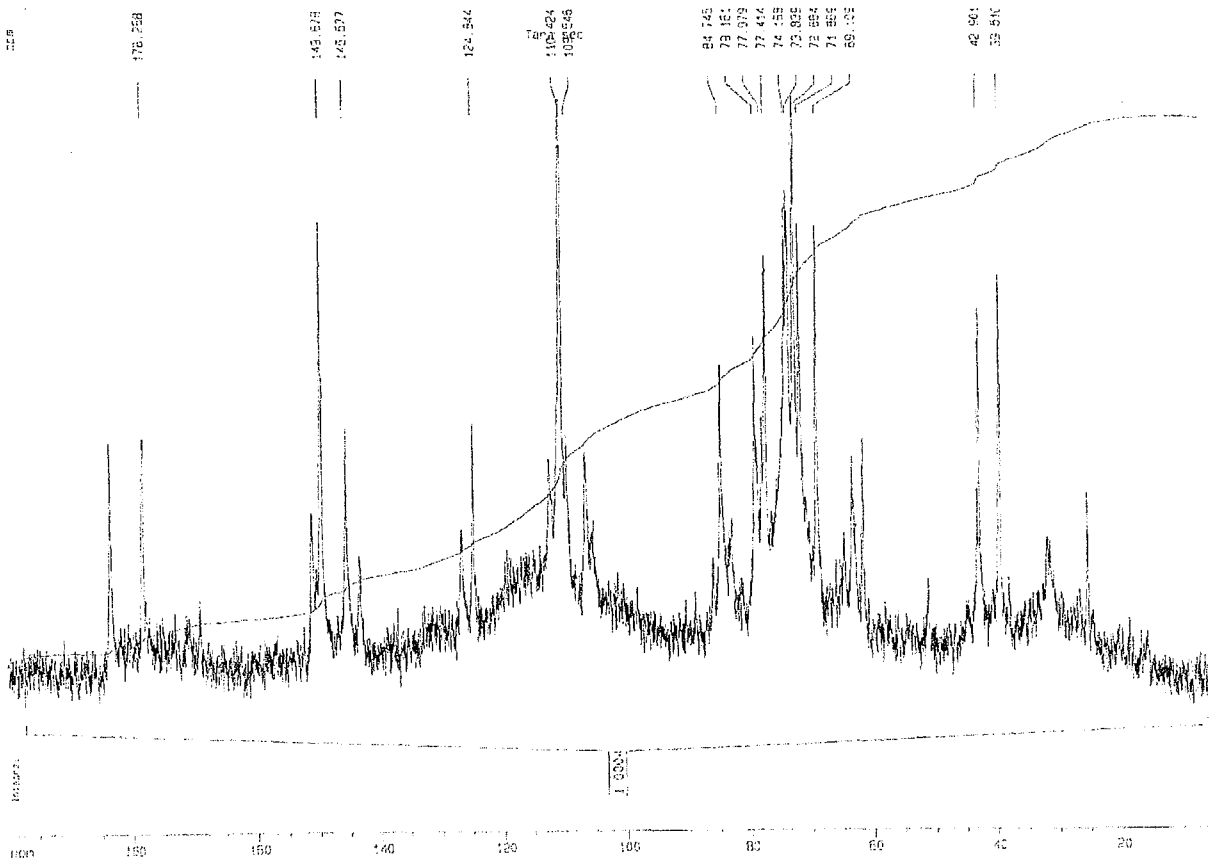


GALLIC ACID

IV.1.6.2. Analyse C^{13} RMN de l'extrait de déchets résiduels de Tara :

Les deux spectres C^{13} RMN des déchets résiduels encore humides et secs de l'extraction des tannins de Tara donnés par les figures IV.4. (Tara sec) et figure 11 Annexes 3B (Tara humide) indiquent exactement le même motif pour le même type de matériau : la seule différence notable est l'extrait sec.

Figure IV.4. : Spectre C^{13} RMN du tannin de Tara

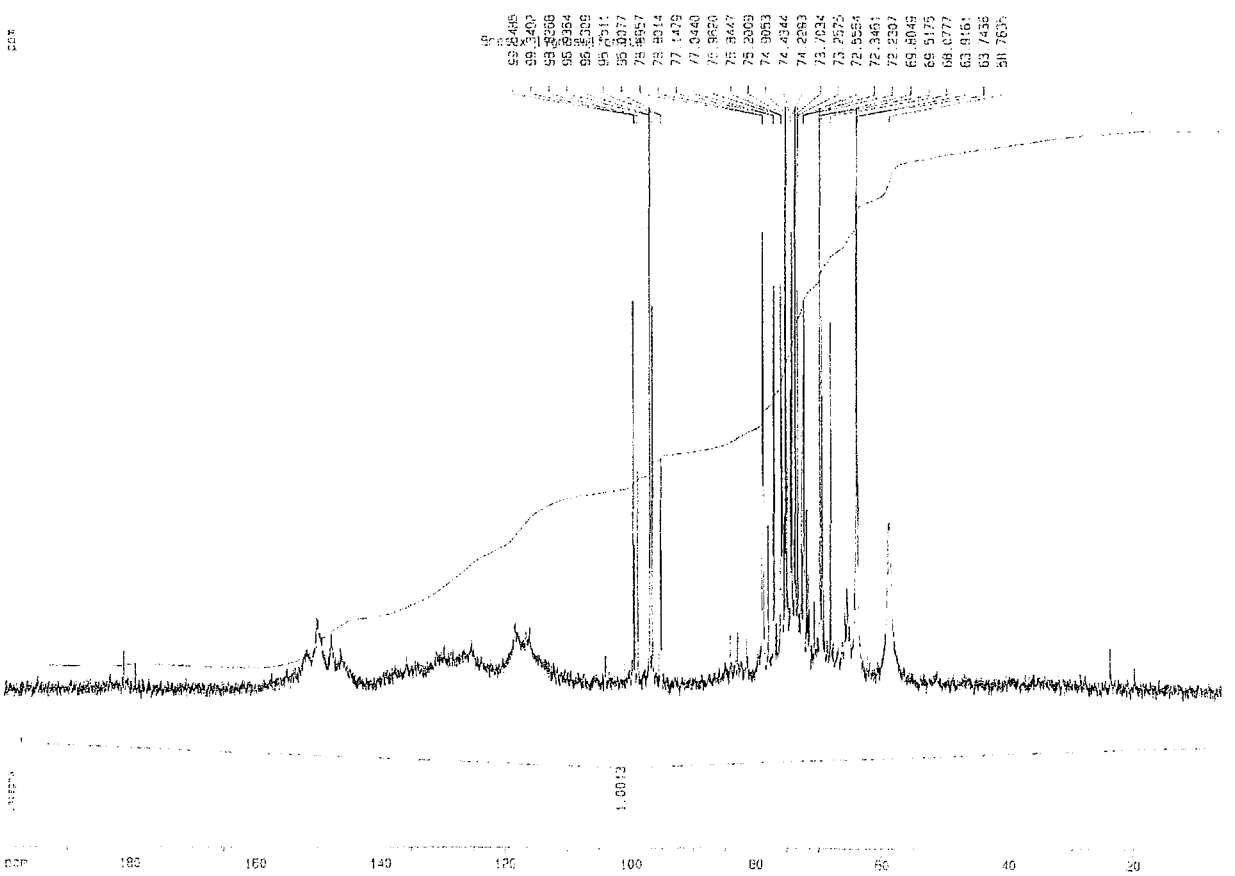


Le spectre présente par contre de grandes différences avec le spectre du tannin hydrolysable de châtaignier C présenté en figure IV.2. Ainsi, pour le Tara, les signaux des carbones carboxyliques à 183.4 ppm, 178.26 ppm (déchets séchés de Tara) et 179.6 ppm (déchets encore humides de Tara) et à 170 ppm caractérisent respectivement les groupes –COO-, –COOR et –COOH de l'acide gallique. On peut également noter que la contribution de la fonction ester est la plus importante des trois indiquant que le tannin de tara est bien un vrai

tannin polygallique (et pas juste gallique comme dans le cas du châtaignier). Les signaux obtenus entre 143 et 150 ppm sont caractéristiques des carbones aromatiques de l'acide gallique. La série des pics larges et aigus montre l'allure caractéristique d'un spectre RMN de lignine de basse polymérisation, d'où les lignans. La région 60-90 ppm est caractéristique des carbohydrates, en particulier des hémicelluloses oligomères dégradées tandis que la région du spectre entre 20 et 40 ppm est caractéristique des groupes =CH– et $-CH_2-$ des portions des chaînes aliphatiques lignine / lignans. L'analyse des spectres de ces matériaux étudiés étant quantitative, il est possible de déterminer très approximativement la composition de ces résidus : 25 % de tannin de tara polygallique, 25 % de lignans et 50 % de carbohydrates oligomères insolubles ce qui correspond d'une manière assez précise avec l'analyse des tannins/non tannins/insolubles par voie chimique classique reportée dans le tableau IV.4.

IV.1.6.3. Analyse C^{13} RMN du lignocellulosique Bretax C et lignosulfonate Novibond Na et Na/Ca :

Figure IV.5. : Spectre C^{13} RMN du lignocellulosique Bretax



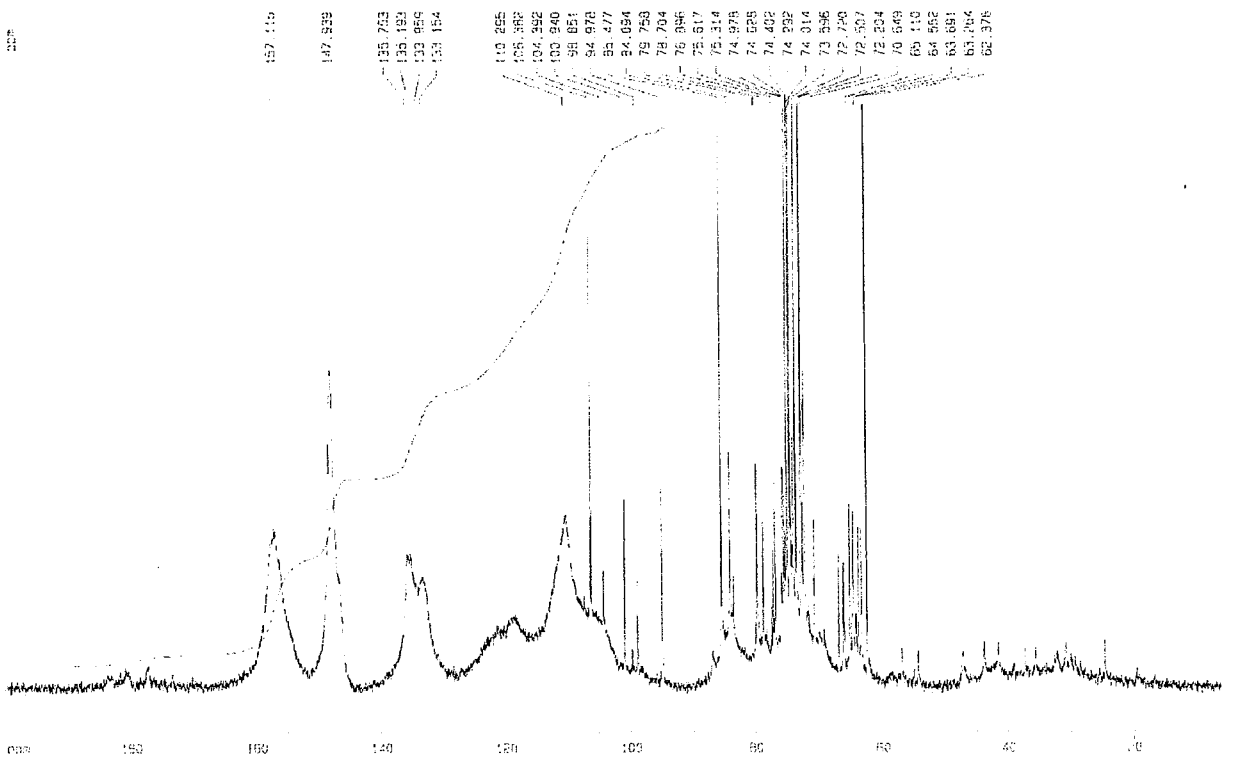
La figure IV.5 montre le spectre C^{13} RMN en phase liquide d'une solution de Bretax C lignocellulosique. Deux spectres détaillés dérivés du précédent sont présentés en figures 13 a et b des Annexes 3B. Les signaux d'intensité la plus faible dans la région des 180 ppm indiquent la présence de quinones des carbones aromatiques de la lignine, et spécialement de certains carbones vicinaux di-quinones, et leur présence est une indication claire qu'il s'est produit une diméthylation de la lignine originelle, même si cette diméthylation est très partielle. Les signaux dans la région 143-154 ppm (avec les pics principaux localisés à approximativement 150, 152 et 148 ppm) sont les signaux des atomes de carbone des anneaux aromatiques de la lignine liés à une terminaison de noyau phénolique–OH ou –OR.
Les pics de faible intensité dans la région des 123-132 ppm correspondent aux sites libres méta des carbones des anneaux phénoliques hydroxyles et des sites occupés (liés) ortho et para des mêmes groupes des anneaux aromatiques de la lignine. Ceci est suivi par une série de pics vers 112-120 ppm qui représentent les sites ortho et para libres (non réagis, non liés) des carbones des anneaux phénoliques hydroxyles de la lignine. Dans cet intervalle, on trouve des pics aigus à 116.0 et 116.6 ppm, caractéristiques des sites ortho libres et à 118-119 ppm, caractéristiques des sites para libres. L'intégrale de la courbe permet d'affirmer que la proportion des sites ortho libres en rapport aux sites para libres et d'au moins 2 : 1. La série des pics aigus dans la région 95-100 ppm est classique des carbones –$\underline{C}H_2$-O–, –$\underline{C}$HR-O–, –$\underline{C}R_2$-O–, de la portion de chaîne aliphatique de la lignine. Pour finir, les signaux très aigus et très nombreux de l'intervalle 58-80 ppm sont caractéristiques des groupes aliphatiques $\underline{C}$-OH et $\underline{C}$-O-$\underline{C}$ (cycliques ou non) des carbohydrates oligomères présents, indiquant qu'une grande proportion de Bretax C est aussi composée de carbohydrates. Aux signaux de cette région viennent également s'ajouter les signaux provenant des groupes –CH_2OH de la lignine et ceux-ci sont clairement visibles à travers le signal très fort à 58.76 ppm et peut-être aussi par les signaux localisés vers les 63 ppm.

Les figures 14 et 15 des Annexes 3B montrent les spectres RMN de deux autres lignosulfonates beaucoup plus purs. Ils sont utilisés uniquement en laboratoire à titre expérimental pour voir l'influence du lignosulfonate lui-même alors que le Bretax reste destiné à une utilisation industrielle. Les spectres des figures 14 et 15 des annexes 3B sont très similaires à la figure IV.5, en terme de localisation des pics. Cependant les figures 14 et 15 des annexes 3B montrent une très grande différence avec la figure IV.5 pour l'intensité des pics : l'intensité et la quantité relative des carbohydrates est beaucoup plus faible qu'en figure IV.5, les deux matériaux étudiés étant des lignosulfonates plus purs que ceux utilisés

industriellement. Ainsi, l'intensité et l'intégrale des pics dans la région 60-80 ppm (oligomères dérivés des carbohydrates) est beaucoup plus faible que les pics provenant de la lignine et en particulier les pics à 56 ppm représentant ici les groupes $-CH_2OH$ de la lignine (même pic à 58.76 ppm dans le cas du Bretax C) qui dominent ici dans cette région.

IV.1.6.4. Analyse C^{13} RMN des extraits de tannins commerciaux de Mimosa et de Quebracho naturels :

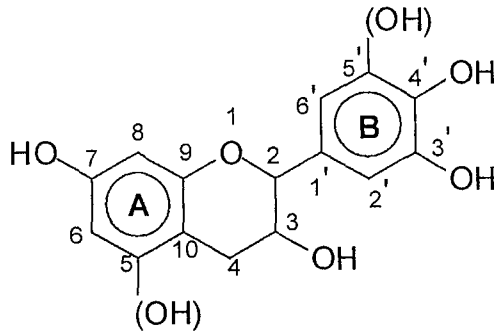
Figure IV.6. : Spectre C^{13} RMN du tannin de mimosa



Le spectre quantitatif des solutions liquides de ces deux tannins sont montrés en figures IV.6 (Mimosa) et figure 17 des annexes 3B (quebracho). Le spectre du tannin de mimosa est de meilleure définition et plus précis à la fois parce que la solution utilisée était plus concentrée et parce que le nombre de passages utilisés pour définir le spectre était beaucoup plus important (de l'ordre de 10 000 contre moins de 3000).

L'unité de base de type flavonoïde est la suivante :

Figure IV.7. : Unité de base de type flavonoïde



Les pics en C5 et C7 (carbones aromatiques portant des fonctions hydroxyles phénoliques sur l'anneau A du flavonoïde) sont représentés par les signaux à 156-157 ppm alors que C9 est représenté à 155 ppm. Les fonctions des carbones aromatiques C3' et C4' du noyau B du flavonoïde sont donnés par les signaux à 145-146 ppm alors que le carbone C1' de l'anneau B donne un signal à 131 ppm. On peut à nouveau observer sur l'anneau B les carbones aromatiques ne portant pas de fonction hydroxyle (position C6') à 120-121 ppm et les positions C5' et C2' à 115-117 ppm. Si on considère le degré de polymérisation et le type de liaison reliant une unité de flavonoïde à celle qui la précède ou la suit (liaisons 4-6 ou 4-8) les signaux à 110 ppm (liaison 4-6 interflavonoïde) et à 104-108 ppm (liaison 4-8 interflavonoïde) sont ceux qui donnent le plus d'information. Dans le cas des extraits de mimosa et de quebracho, le signal à 110 ppm est de loin le plus important des deux, l'autre signal se limitant lui-même à une bande épaulée en figure IV.6., en rapport avec les structures connues de ces deux tannins pour lesquelles il est su que la liaison 4-6 interflavonoïde est très fortement dominante.

Les signaux des sites C10, C6 et libre C8 sont aigus mais relativement faibles à respectivement 101 ppm, 96-98 ppm et 95-96 ppm et ne sont pas toujours observables pour des tannins polymères de ce type. La région 60-85 ppm du spectre est dominée par les signaux venant des carbones des carbohydrates oligomères et monomères (gommes hydrocolloïdales dérivées des hémicelluloses dégradées) et ceux-ci sont toujours présents dans les extraits de tannins commerciaux (ils font partie des non tannins), tannins commerciaux pour lesquels est garanti un pourcentage d'au moins 74 % de flavonoïdes trimères et plus mais où l'on trouve en fait approximativement 80 % de matériaux phénoliques de type mono et di flavonoïdes qui, s'ils ne possèdent pas d'effet tannant, sont capables de réagir par exemple avec des aldéhydes.

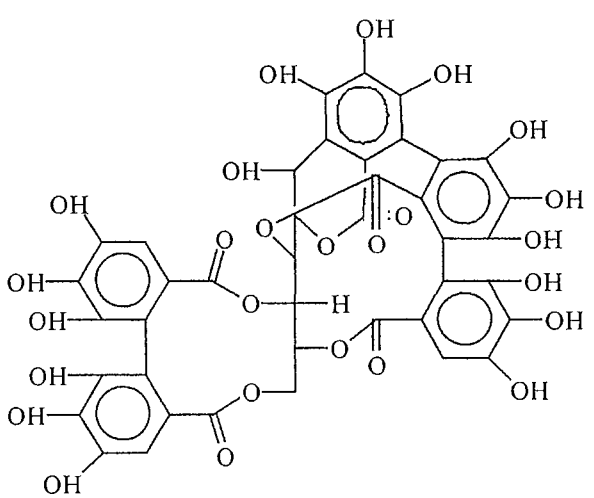
Dans la même région que celle des carbohydrates, on trouve également les signaux des positions C2 et C3 des structures flavonoïdes aliphatiques qui sont observées à 80-82 ppm (C2) et 65-68 ppm (C3), facilement repérables dans le spectre présenté. Enfin, les positions C4 libres (non liées à d'autres unités de flavonoïdes) sont repérées par des pics de faible intensité dans la région 27-33 ppm. La présence de ces pics est une mesure qualitative de l'avancement de la polymérisation du tannin (plus ces pics sont petits, plus le tannin est polymérisé) mais cette détermination manque de précision du fait du manque de sensibilité de l'appareil dans cette région.

IV.1.7. Spectroscopie de masse par Désorption/Ionisation par Laser Assisté par Matrice (MALDI-TOF) :

IV.1.7.1 Tannins hydrolysables de châtaignier :

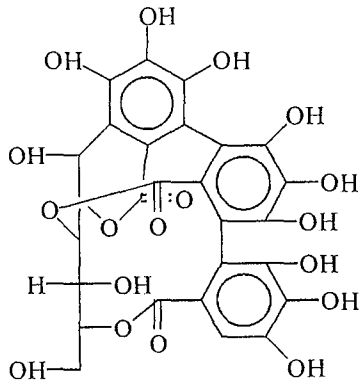
Plusieurs études [Bahr et al., 1992 ; Danis et al., 1992] ont identifié dans le passé les constituants principaux du tannin hydrolysable commercial le plus commun, à savoir l'extrait de tannin de châtaignier, un ellagitannin, pour lequel les types castalagine et vescalagine, sont des isomères de position de masse moléculaire identique 935, composés respectivement de 14.2% et 16.2% en masse de tannin de châtaignier dont la structure est la suivante :

Figure IV.8. : Structure de type castalagine



Le reste du tannin est composé de 6.6% de castaline et vescaline (isomères de position dont la structure est décrite ci-dessous) [Bahr et al., 1992 ; Danis et al., 1992], 6% d'acide gallique, et 3% de glucose pentagalloyl.

Figure IV.9. : Structure de type vescaline



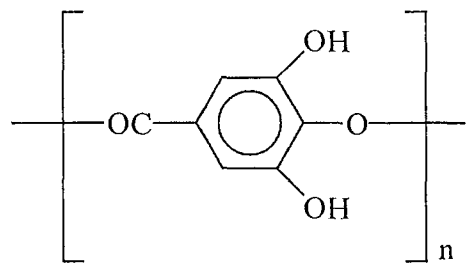
On doit cependant noter que les auteurs qui ont réalisé cette étude avancée sur les pourcentages de composition relative [Danis et al., 1992] ont énoncé clairement que le désavantage de la technique chromatographique utilisée pour cette étude est son absorption importante de plusieurs types de tannins, particulièrement les tannins composés de « grosses » molécules. Cette limitation peut très bien augmenter les pourcentages des composés de bas poids moléculaire au détriment de ceux à haut poids moléculaire dans l'analyse de l'extrait de châtaignier qui a été présentée [Danis et al., 1992]. En dépit d'une telle limitation, qui doit être néanmoins signalée, deux classes de composés sont cependant prédominantes en masse dans les tannins de châtaignier, à savoir 28.8% de petites molécules dont les formules sont montrées en figure 1 des Annexes 3C, et 25.4% (ou plus, voir raisons juste évoquées ci-dessus) d'une fraction inconnue et difficile à isoler de composés apparemment de très haute masse moléculaire et de très basse valeur de rapport déplacement du composé / déplacement de l'éluant (noté Rf.) en chromatographie en couche mince. Cette fraction semble être composée d'un nombre de composés intimement liés donnant une traînée continue et des valeurs « Rf » très basses entre 0 et 0.33 obtenues en chromatographie en couche mince. L'idée est alors d'identifier la nature de cette fraction de plus haute masse moléculaire et la manière dont les différents composés sont liés dans cette fraction d'extrait de tannin de châtaignier par la méthode d'analyse MALDI-TOF.

Pour mieux évaluer les différences qui peuvent être constatées pour les différents types de tannins hydrolysables par la méthode MALDI-TOF, à savoir les ellagitannins et les gallotannins, ces derniers, sous leur forme polygallique, étant souvent de plus simples structures d'oligomères dérivées de la polymérisation des acides gallique, digallique et ellagique, les spectres de deux tannins hydrolysables ont été étudiés dans les mêmes

conditions, à savoir (i) l'extrait de tannin de sumac, un polygallotannin, et le tannin hydrolysable de type commercial le plus répandu, à savoir l'extrait de tannin de châtaignier, un ellagitannin.

L'extrait de tannin de sumac est un tannin polygallique et son spectre en MALDI-TOF montre une série de pics majeurs présentant un incrément de masse de 152 Da (figure 41 des Annexes 3C) correspondant à ce qui est connu comme étant l'unité répétante de la structure de ce tannin à savoir

Figure IV.10. : Structure de l'unité répétante du tannin hydrolysable de sumac :



Le résultat le plus intéressant concernant ces deux tannins hydrolysables est le spectre obtenu pour l'extrait de tannin de châtaignier en figures. IV.11. a, b et c.

Figure IV.11.a. : Spectre MALDI TOF du tannin de châtaignier

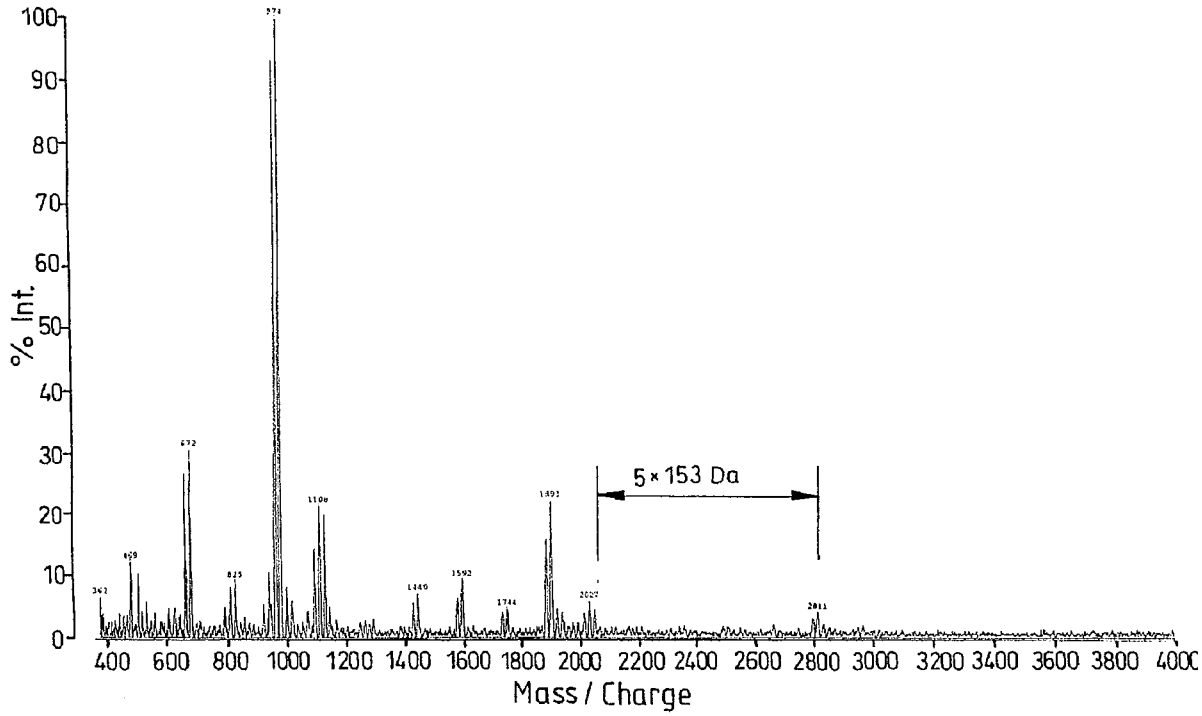


Figure IV.11.b. : Spectre MALDI TOF du tannin de châtaignier : détail

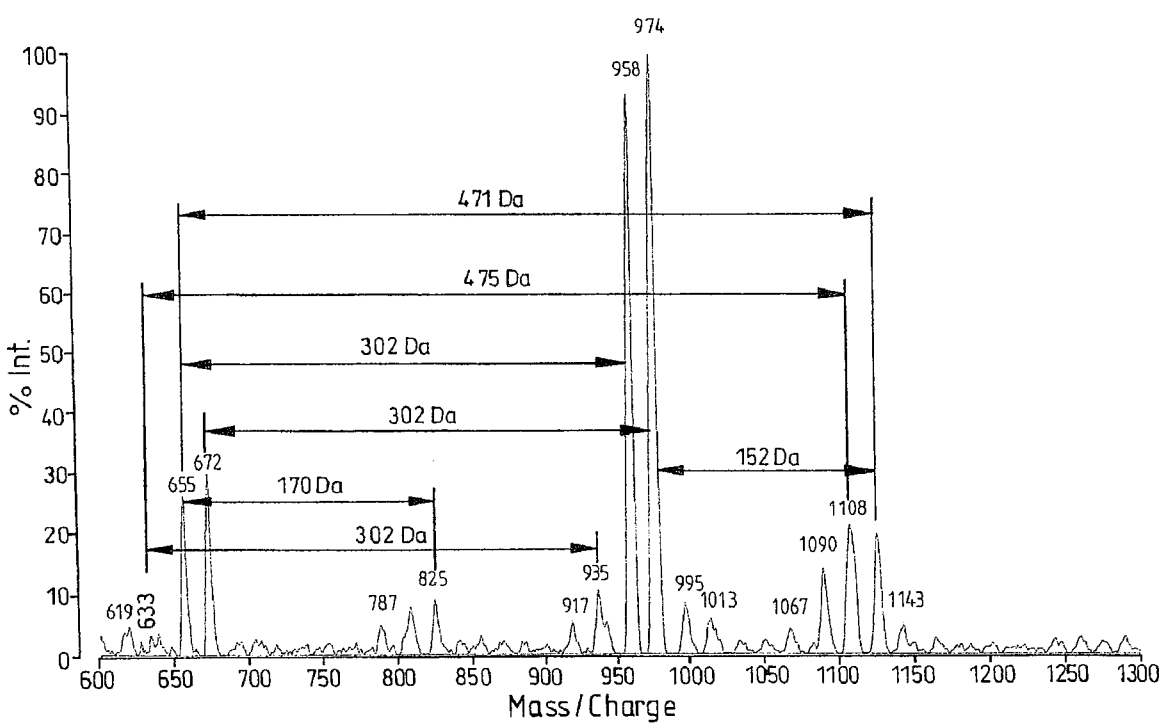
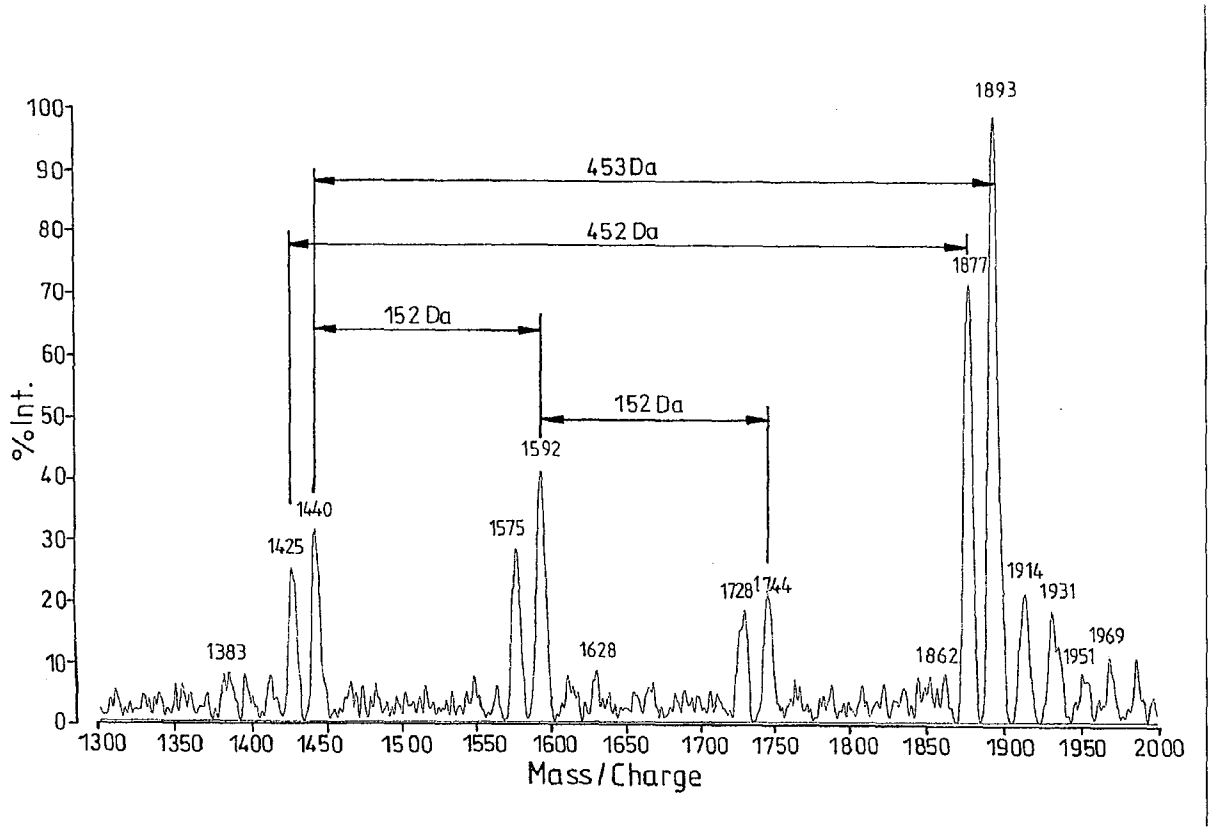
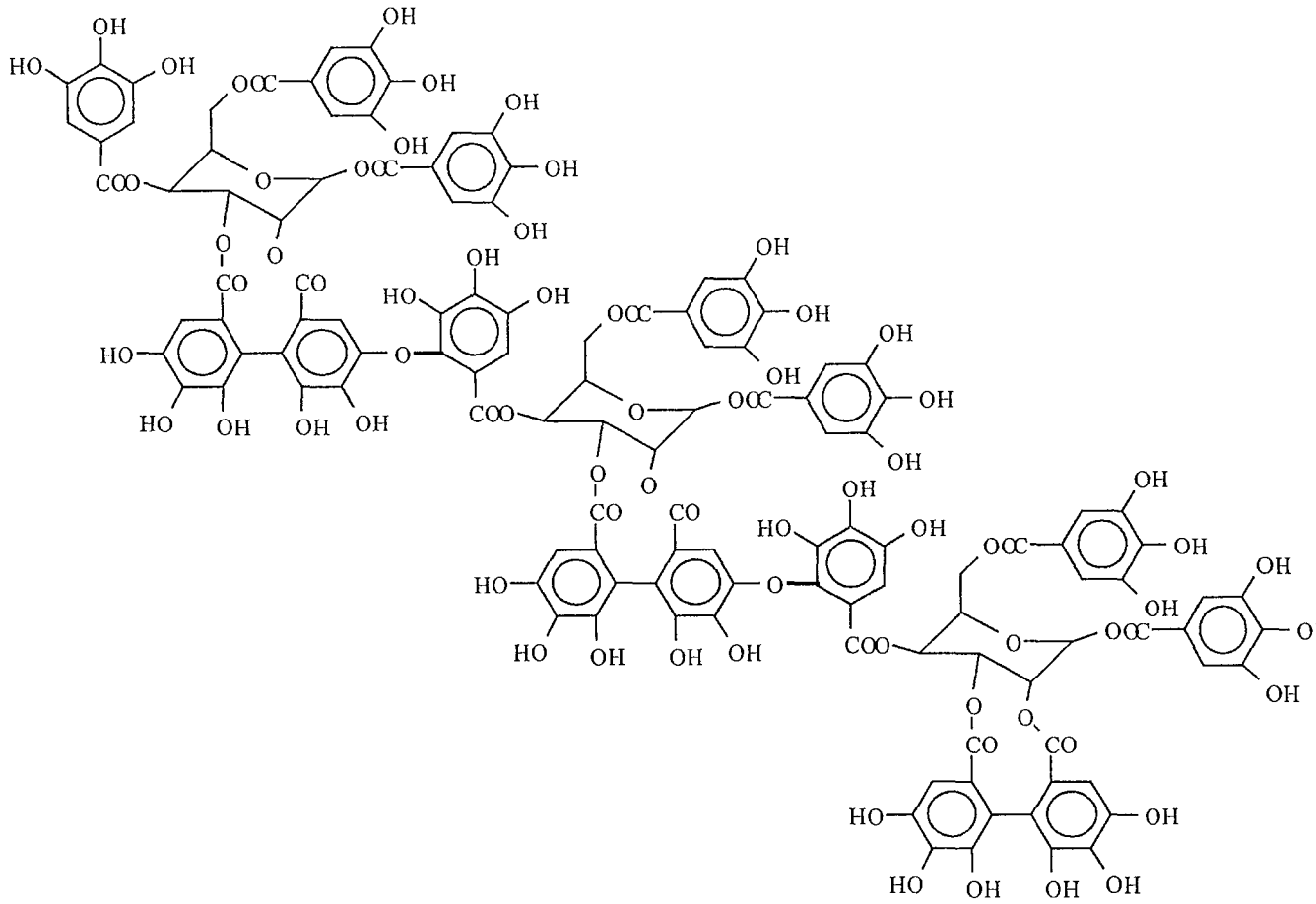


Figure IV.11.c. : Spectre MALDI TOF du tannin de châtaignier : détail



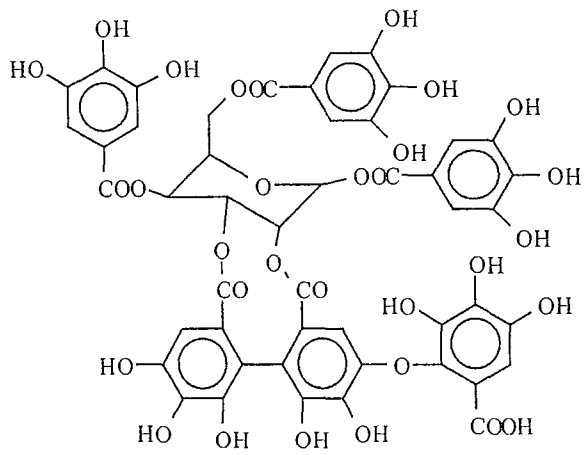
Deux motifs peuvent être distingués. Le premier dû à l'abondance relativement faible de la série de pics à 935 – 1877 – 2811 qui est une série d'oligomères de type glucose pentagalloyl, ces pics étant respectivement ceux correspondant aux masses des monomères, dimères et trimères de glucose pentagalloyl. La structure des dimères et trimères de glucose pentagalloyl, déjà identifiées dans les tannins euphorbia, est connue mais c'est la première fois que l'on montre que ces oligomères existent aussi dans le tannin de châtaignier. La formule du trimère est la suivante :

Figure IV.12. : Structure du trimère de glucose pentagalloyl mise en évidence dans le tannin de châtaignier



Le motif est complété par le pic à 1893 Da, légèrement plus proéminent que celui à 1877 Da, constitué d'un dimère glucose pentagalloyl présentant un groupe hydroxyle additionnel.

Figure IV.13. : Structure du dimère de glucose pentagalloyl présentant un groupe hydroxyle mise en évidence dans le tannin de châtaignier



Le second motif, qui est le motif dominant, est plus complexe. En figure 11.b on peut remarquer un pic à 633 Da de type vescaline/castaline pur et le pic le plus notable est celui à 935 Da correspondant à la fois au glucose pentagalloyl mais aussi au type castalagine/vescalagine pur. Les pics à 655 et 672 sont issus des pics à 958 et 974 Da par perte de la structure de l'acide ellagique. Les pics principaux à 958 et 974 sont respectivement le pic à 935 Da de type castalagine auquel a été additionné C-O-C provenant d'un groupe qui s'est séparé (974) et un pic à 935 Da auquel C-O-C est resté attaché et auquel un groupe –OH a été enlevé (958). Cela signifie que les molécules de type glucose pentagalloyl, castalagine et vescalagine, qui sont réputées pour être les constituants principaux connus de l'extrait de châtaignier (il y a d'autres molécules plus importantes rentrant dans la composition de l'extrait de châtaignier mais non reconnues, [*Tang et al., 1991*]) sont en réalité des produits stables secondaires dérivés de la dégradation d'une structure plus importante. Le pic à 1090 (plus précisément 1087) correspond à la structure de la castalagine (935 Da) additionnée à un résidu d'acide gallique, structure pour laquelle le seul groupe –OH alcoolique libre de la structure a été estérifié, à savoir sur l'oxygène du carbone le plus réactif du sucre (C1). Ce pic peut également correspondre, et de manière plus probable, à un glucose pentagalloyl monomère additionné d'un résidu d'acide gallique où la structure estérifie cette fois-ci un des résidus d'acide gallique du glucose pentagalloylglucose : il s'agit donc d'un produit de dégradation du dimère de glucose pentagalloyl produisant un pentagalloyl + 1 fragment gallique (1090) et un fragment plus petit de glucose tetragalloyl (le plus petit pic qui se trouve à 787 Da) et d'autres fragments plus petits. Le pic à 1108 Da est le même mais présente un groupe –OH de plus. Le pic à 1126 Da est la structure du pic à 974 Da additionnée d'un acide gallique supplémentaire. Le pic à 1108 est de type castalagine ou glucose pentagalloyl lié à un autre résidu d'acide gallique présentant un groupe –OH additionné sur la structure.

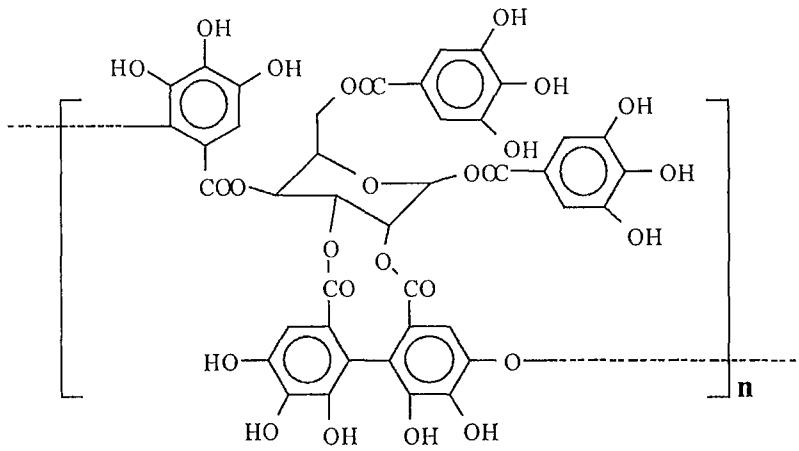
On peut continuer dans cette série avec le pic à 1440 Da correspondant à un type castalagine/glucose pentagalloyl lié à un résidu d'acide nonahydroxytriphénoïque par une simple liaison ester (Figures IV.11.a et IV.11.c : 935+503+2 = 1440). L'addition d'un autre ester lié à un résidu d'acide gallique (+152 Da) donne le pic à 1592. L'addition sur la même structure par une liaison simple d'un résidu d'acide gallique donne le pic à 1893 Da, avec le pic intermédiaire à 1744 Da dû à l'addition de juste un résidu d'acide gallique par une liaison ester. Il y a d'autres structures bien identifiées comme le pic à 2046 (un autre résidu d'acide gallique lié, apparemment sur une structure de dimère de glucose pentagalloyl) et plus important et plus significatif à 2811 Da, ceci étant la conséquence de l'addition de 5 autres des 153 résidus d'acide gallique, produisant le trimère de glucose pentagalloyl déjà présenté.

On suppose plutôt que dans ces résidus d'acide polygallique, le réseau encore plus complexe et plus long des chaînes basées sur la répétition d'unités de glucose pentagalloyl existe dans le bois lui-même. Dans l'extrait commercial, obtenu par hydrolyse drastique du matériau originel issu du bois, on observe seulement par l'analyse MALDI les structures allant jusqu'aux trimères.

L'examen du spectre pour des masses plus élevées commence à donner une première indication sur les types de structures susceptibles d'exister : l'ellagitannin de châtaignier commercial est composé d'une forte proportion de trimères, dimères de glucose pentagalloyl et de toutes sortes de produits issus de la dégradation et de l'oxydation de ceux-ci. La présence évidente de résidus de type flavogallonique liés entre eux par des fragments de plus haute masse moléculaire indique que la dégradation induite par l'extraction du tannin conduit aisément à des réarrangements moléculaires internes des fragments créant des structures d'acides flavogallonique, ellagique et nonatriphnoïque. Il semble également évident que les types castalagine et vescalagine sont aussi obtenus aisément par réarrangements internes de structures de plus haute masse moléculaire. En effet, les pics dominants de l'analyse MALDI de l'extrait complet sont effectivement ceux de type castalagine/vescalagine additionnés de quelques atomes résiduels, d'où une masse légèrement plus élevée que celle du type castalagine/vescalagine seul, provenant de réarrangements internes de molécules plus grosses. Ainsi, comme on le pensait, la structure castalagine/vescalagine est tout simplement la plus stable obtenue par dégradation des espèces moléculaires de départ présentes dans le bois. Le mécanisme paraît comme étant bien sûr le contraire du processus de fractionnement induit par l'analyse MALDI.

De l'observation du mécanisme de la formule ci-dessous, on commence à mieux comprendre pourquoi il a été prouvé qu'il était impossible d'isoler en tant que composant simple le constituant majeur du tannin de châtaignier (jusqu'à 60% du tannin de châtaignier). C'est ainsi que le composant n'est rien d'autre qu'une série d'oligomères de glucose pentagalloyl de très haute masse moléculaire situés dans le bois, et de masse moléculaire moyenne en nombre non définie.

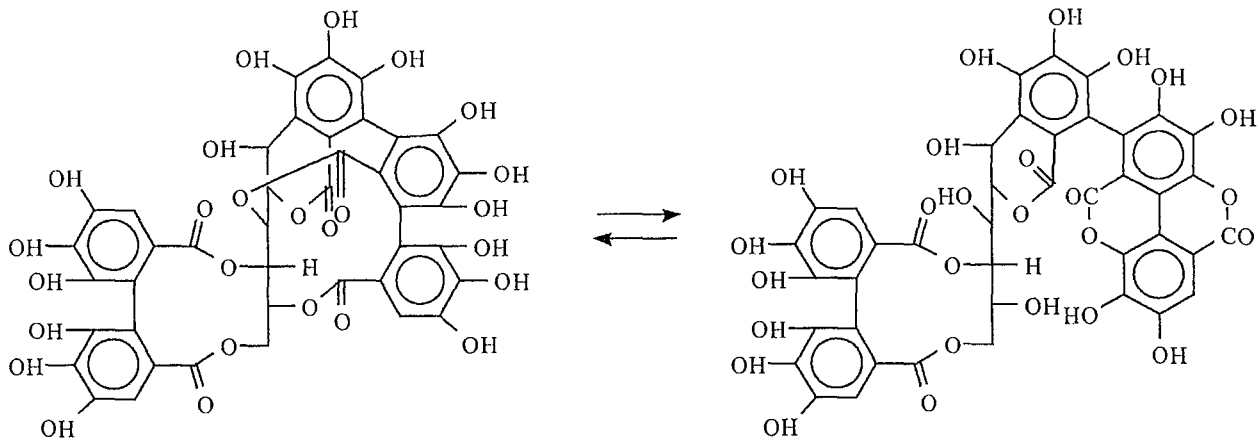
Figure IV.14. : Structure de l'unité répétante de glucose pentagalloyl, constituant principal du tannin de châtaignier



Le composant dans l'extrait de tannin lui-même est formé à partir d'une série de produits de dégradation, dont le plus grand degré de polymérisation en nombre moyen est de 3 dans l'échantillon examiné. Il est également compréhensible de voir comment les structures d'acide flavogallonique et d'acide ellagique avec ces molécules de plus haute masse moléculaire sont formées par réarrangement interne de certains produits issus de la dégradation dont la formation est causée par l'extraction du tannin lui-même. Ainsi, la différence de 452 Da entre les pics à 1893 et 1440 est la même qu'entre les pics à 1877 et 1425 indiquant clairement la présence de résidus d'acide flavogallonique fortement liés formés par réarrangement interne avec une structure d'un fragment plus gros. Pour les résidus d'acide flavogallonique, on a le même résultat pour les différences de pics 1126-655 Da et 1108-633 Da, de même pour les résidus d'acide ellagique pour les différences de pics entre 974-672 Da et 958-655 Da, pour des résidus liés formés par réarrangement interne avec des structures de fragments plus gros. Les résidus d'acide flavogallonique, seuls, sont également bien identifiés (469 Da, Figure IV.11.a.) indiquant la facilité relative d'un tel réarrangement. De la même manière, le pic à 1592 Da ne peut appartenir qu'à un type castalagine ou glucose pentagalloyl auquel est lié un autre résidu d'acide gallique mais aussi un résidu d'acide nonahydroxytriphnoïque (935+153+503 Da) (figure IV.11), indiquant que même l'acide nonahydroxytriphnoïque est produit par un réarrangement interne, mais qui est peut-être légèrement moins commun. Le mécanisme de réarrangement peut être facilement observé entre les structures de glucose pentagalloyl présentées ci-dessus et les structures castalagine/vescalagine aussi bien à l'intérieur d'une structure de glucose pentagalloyl ou

dans des structures castalagine/vescalagine, le dernier cas par exemple comme présenté ci-dessous :

Figure IV.15. : Mécanismes de réarrangement interne de la structure de glucose pentagalloyl



Ainsi, l'analyse MALDI-TOF semble confirmer les connaissances antérieures sur les structures généralisées mises en œuvre dans l'ellagitannin de châtaignier et semble donner des précisions supplémentaires de sa nature macromoléculaire à la fois *in situ* dans le bois aussi bien qu'après extraction du tannin commercial. L'image plutôt inédite du tannin de bois de châtaignier, *in situ* dans le bois, qui provient de l'analyse MALDI-TOF est celle d'un réseau tridimensionnel envahissant et étendu de manière aléatoire de chaînes macromoléculaires, peut-être pas si différente de l'apparence au niveau morphologique de la lignine incrustée dans le bois, extraite uniquement lors de sa dégradation. La dégradation est rendue possible uniquement par la facilité d'hydrolyse des ponts ester qui maintiennent le réseau ensemble. C'est une situation radicalement différente de celle qui se produit dans le cas des tannins polyflavonoïdes condensés. Les réarrangements internes des fragments formés pendant l'extraction semblent se produire facilement pour fournir une variété de structures caractérisées par la présence de résidus d'acide ellagique et d'acide flavogallonique, mais également mais moins facilement de résidus d'acide nonahydroxytriphnoïque. Les autres constituants principaux de l'extrait de tannin commercial, à savoir les structures castalagine/vescalagine sont présentées comme étant simplement les produits les plus stables issus du réarrangement interne et de la dégradation, produits dérivés de l'hydrolyse des chaînes de glucose polypentagalloyl.

Le spectre MALDI TOF de tannin de châtaignier clair noté CW montre un motif intéressant obtenu par mélange de deux tannins, à savoir le châtaignier standard et le tannin de tara de couleur plus claire, un tannin polygallique (figure 43des Annexes 3C).

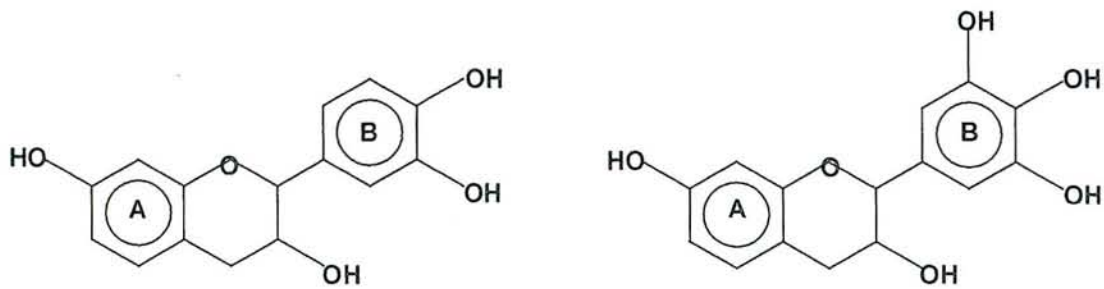
S.C.D. - U.H.P. NANCY 1
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES
Rue du Jardin Botanique - BP 11
54601 VILLERS-LES-NANCY Cédex

IV.1.7.2 Tannins polyflavonoïdes condensés :

L'analyse MALDI TOF révèle des différences considérables entre la structure des tannins de type flavonoïdes condensés les plus répandus dans le commerce, à savoir le quebracho et le mimosa qui méritent d'être étudiées pour mieux expliquer les différences de comportement de ces deux tannins dans le tannage du cuir en particulier. Trois échantillons ont été utilisés : (i) Mimosa (*Acacia mearnsii*, anciennement *mollissima*, de Wildt) extrait de l'écorce, du Brésil, (ii) extrait de Quebracho commercial sulfité (*Schinopsis balansae*) extrait du bois, d'Argentine, et (iii) l'extrait de tannin de Quebracho modifié par extraction au solvant pour compléter l'élimination de la fraction de carbohydrates de l'extrait.

Les deux formes les plus répandues des tannins polyflavonoïdes de type profisetinidine/prorobinetinidine extraits industriellement sont les tannins de Quebracho et de Mimosa [Ehring et al., 1992]. Les spectres obtenus pour le tannin de quebracho montrent clairement le degré de polymérisation des unités de base et des séries d'oligomères avec des masses d'unités répétantes de 272 Da et 288 Da (figures. IV.17. et tableau 1 des 3D). Pour chaque oligomère, des superstructures avec des incréments de masse de 16 Da apparaissent, indiquant les combinaisons différentes de nombreuses superstructures. Le tannin de quebracho étant principalement basé sur la combinaison d'unités de base de type résorcinol, catéchol et pyrogallol, les monoflavonoïdes suivants et leurs oligomères sont représentés dans le tannin de quebracho ci - dessous.

Figure IV.16. : Structures de base du tannin de quebracho de type résorcine (anneau A) catéchol (anneau B) (molécule 1) et de type résorcine(A)-pyrogallol(B) (molécule 2)



1 2

Les masses des unités 1 et 2 sont respectivement de 274 Da et 290 Da. Les multiples combinaisons de ces masses peuvent être utilisées pour calculer les masses correspondant aux pics d'oligomères obtenus dans les spectres d'après l'expression $M+Na^+$ = 23(Na) + 2 (terminaisons, 2xH) + 272 "1" +288 "2" (voir Tableau 1 des Annexes 3D).

Figure IV.17.a. : Spectre MALDI TOF du tannin de quebracho sulfité : spectre intégral

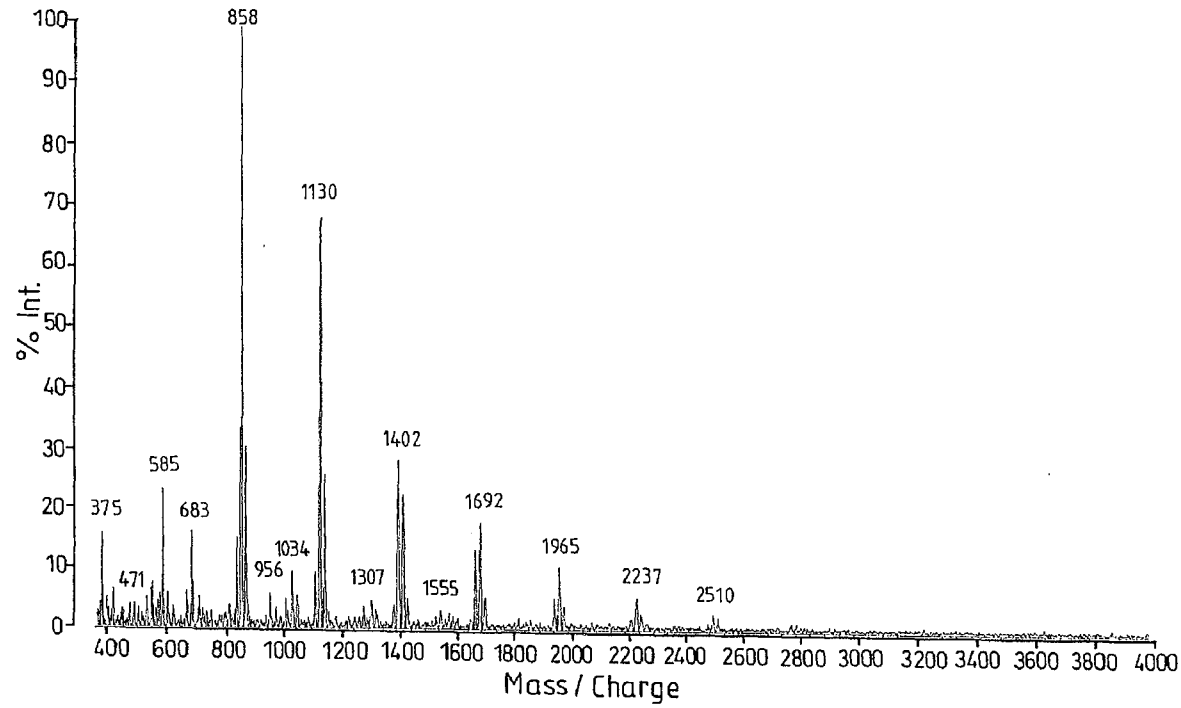


Figure IV.17.b. : Spectre MALDI TOF du tannin de quebracho sulfité : détail intervalle 600 à 1300 Da

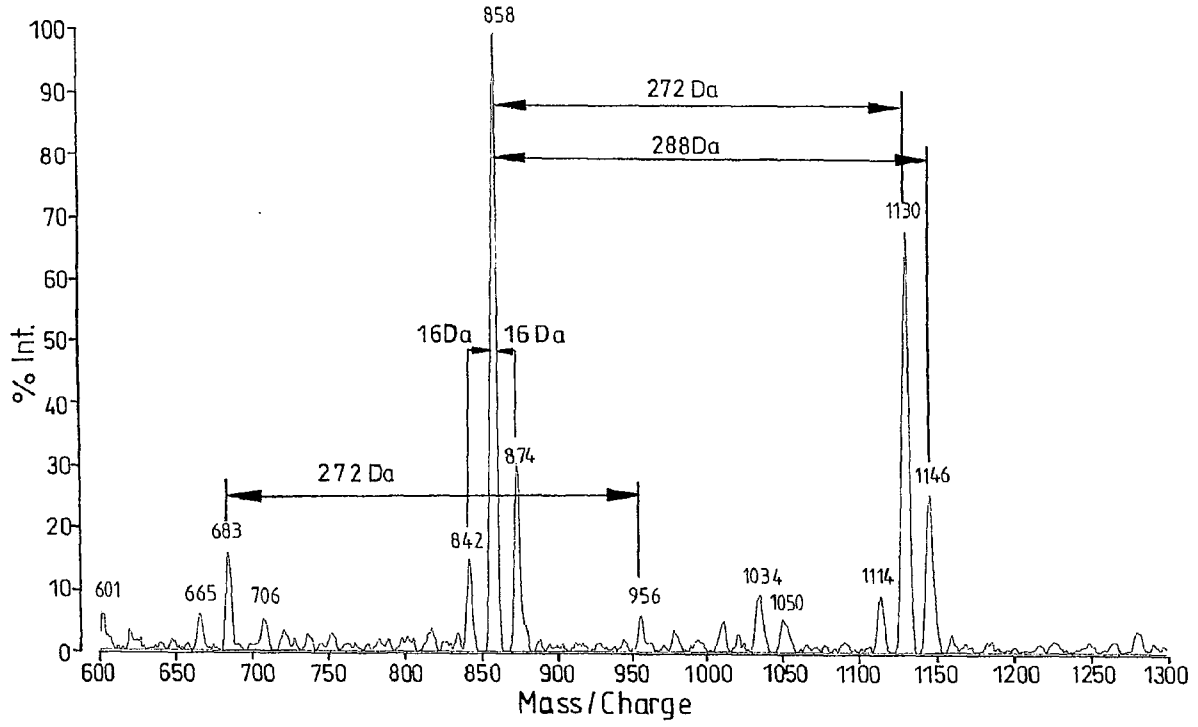
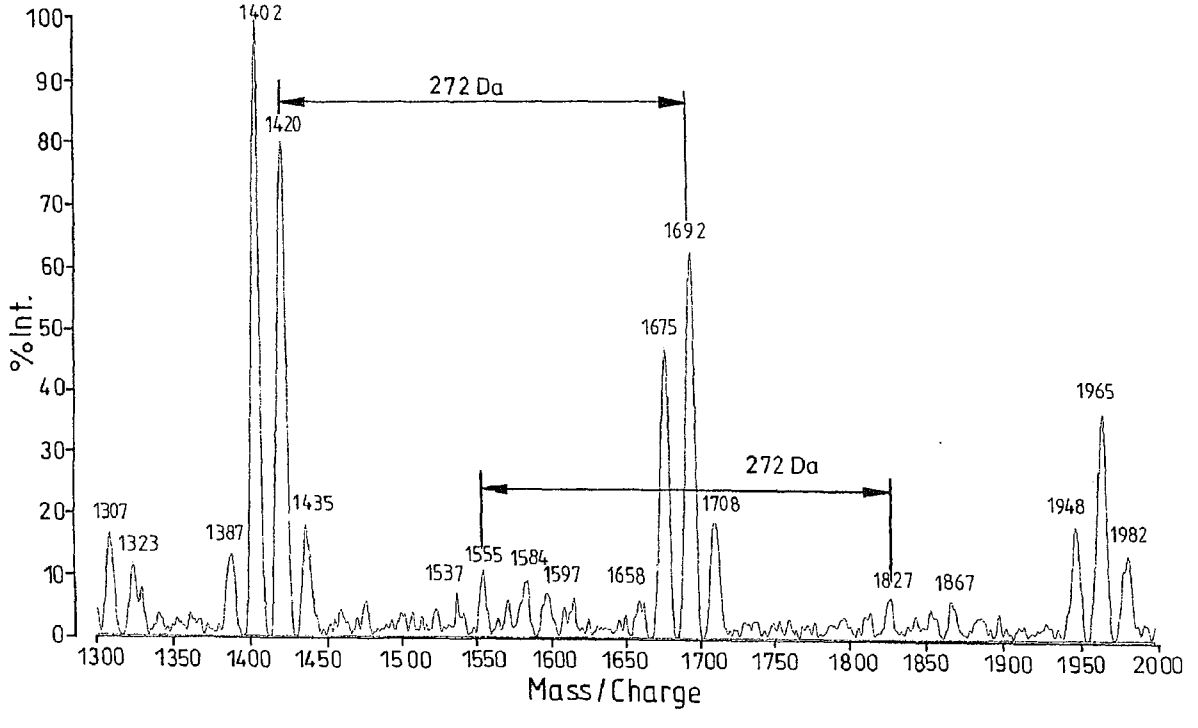
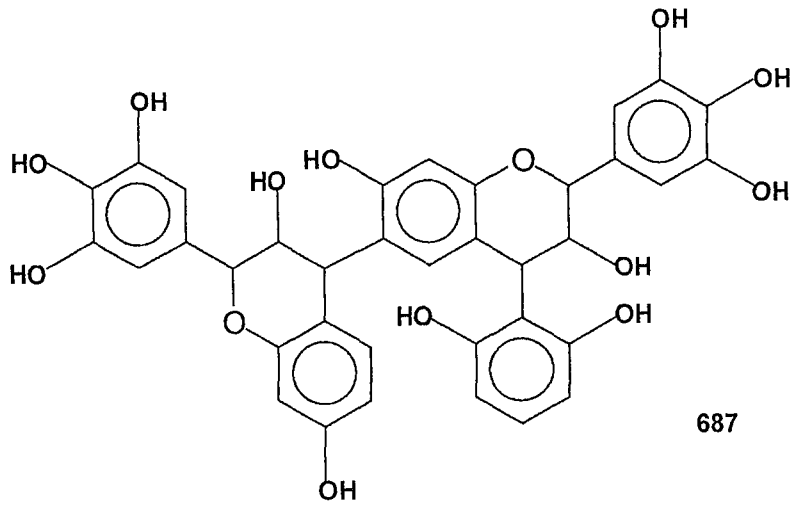


Figure IV.17.c. : Spectre MALDI TOF du tannin de quebracho sulfité : détail intervalle 1300 à 2000 Da



Comme on peut le constater sur les spectres, il y a plus de séries de pics qui sont dues à des terminaisons différentes. Elles ont les mêmes unités répétantes par exemple 683-956 Da et 1555-1827 Da en figures IV.17. Le pic obtenu à 683 Da est très proche du résultat que l'on obtiendrait à 687 Da qui correspondrait à la perte à la fois d'un anneau A et d'une chaîne de trois carbones provenant de l'hétérocycle de l'unité répétante la plus extérieure (terminaison), de type 1 ou de type 2, conduisant à la formation de deux unités flavonoïdes liées à un anion phénoxyle de type résorcinol.

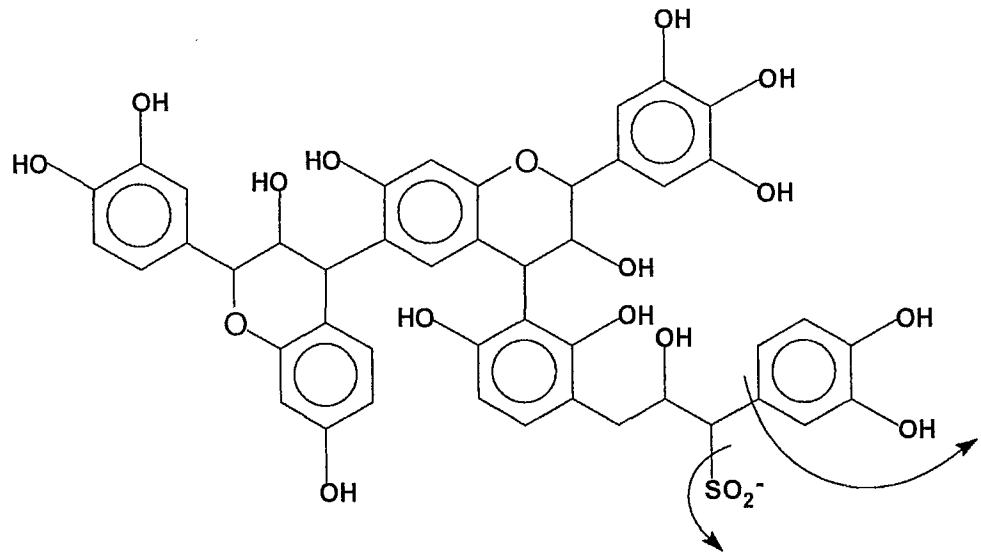
Figure IV.18. : Structure moléculaire correspondant à 687 Da



Le pic à 585 Da est aussi expliqué par la présence d'un dimère d'après l'équation établie auparavant composé d'une unité de type 1, d'une de type 2, de deux terminaisons H et de Na^+. Le pic à 375 Da est issu du dimère obtenu à 585 Da par élimination d'un anneau de type B catécholique (585-110 = 375).

Il y a cependant une autre explication qui semble plus plausible pour le pic à 683 Da. L'extrait de tannin industriel de quebracho est sulfité ou bisulfité, ce qui introduit un groupe sulfite ou sulfite de sodium sur le carbone C1 de la structure flavonoïde provoquant l'ouverture de l'anneau hétérocycle et entraînant une augmentation de la solubilité à l'eau [*Masson et al., 1996 ; (1)*]. Ainsi, si une des unités flavonoïdes d'un trimère à 857 Da perd son anneau B catéchol (-110) ou dans le cas d'une unité répétante de type 1 qui perd un groupe sulfinique (-64), le signal est obtenu à 683 Da.

Figure IV.19. :Structure moléculaire correspondant à 683 Da, explication liée au groupe sulfite



Ceci est plus probable puisque l'introduction d'un groupe sulfinique en C1 de l'hétérocycle A devrait favoriser sous certaines conditions opératoires l'élimination de l'unité d'anneau de type B. L'origine du pic beaucoup plus petit obtenu à 665 Da est de même nature mais cette fois-ci par élimination du groupe sulfinique $-SO_2H$ (-65) et d'un anneau B pyrogallol (-126) d'une unité répétante de type 2. Le fait que l'intensité du pic à 665 Da soit considérablement plus faible que celle obtenue pour le pic à 683 Da est un concept inédit puisque la conséquence de la sulfitation est de permettre une séparation d'une unité de type flavonoïde beaucoup plus facile des anneaux de type catéchol que dans le cas des anneaux de type pyrogallol. Le fait que le pic à 683 Da soit lié à la présence d'un groupe sulfinique sur le carbone C1 et la facilité relative de décomposition constatée sur la figure précédente est également prouvée par le fait que le tannin de mimosa, qui en général est non sulfité, ne présente pas de pic à 683 Da alors qu'on observe un pic très petit à 687 Da qui correspondrait à la première théorie donnée sur l'existence de ce pic (Figure IV.20a).

En outre, l'existence des pics à 1965, 2237, 2510 et 2800 Da pour les tannins commerciaux de quebracho, est liée respectivement à la présence d'heptamères, octamères, nonamères et décamères (Figure IV.17.c). Les tannins ne sont pas facilement hydrosolubles pour des masses moléculaires très élevées d'où l'intérêt de trouver une preuve évidente de l'existence d'oligomères de hautes masses moléculaires dans un extrait de tannin. L'échantillon en question a été analysé en parallèle en C^{13} RMN et montre un degré de polymérisation moyen

de 6.74 [*Fechtal et Riedl, 1993 ; Thompson et Pizzi, 1995*] qui confirme ainsi l'existence d'oligomères de telles masses moléculaires dans l'extrait de tannin commercial. Le même type de résultat est obtenu pour un extrait commercial de quebracho purifié par un solvant (figures 2 des Annexes 3D), dans lequel les polysaccharides ont été éliminés, confirmant que les pics observés sont vraiment liés aux composés polyflavonoïdes de l'extrait de tannin. Il est en effet intéressant de noter que l'extrait de tannin sous traitement acide/base [*Pizzi et Stephanou, 1994*], formant une sorte d'intermédiaire d'adhésif donne au mieux un pentamère à 1967 Da, voir figures 2 annexes MALDI. Ceci est accompagné par une augmentation considérable de la proportion de trimères à 858 Da, de trimères dégradés à 727 (2 unités de flavonoïde + 1 anneau A + son carbone C4), de la dégradation du produit composé d'une unité seule de flavonoïde liée à un anneau A seul d'une autre unité de flavonoïde (375 Da) et aussi d'une augmentation des tétramères à 1130 Da confirmant que le traitement mis en œuvre pour former un intermédiaire d'adhésif à base de tannin entraîne clairement des hydrolyses de liaisons interflavonoïdes et de là des niveaux de dépolymérisation dans le tannin de quebracho. Ceci confirme ce qui a été trouvé précédemment en analyse C^{13} RMN [*Masson et al, (1) et (2),1996 ; 1997 ; Pizzi et Stephanou, 1994*] qu'au contraire de ce qui est communément pensé, la liaison interflavonoïde des profisetinidines/prorobinetinidines du tannin de quebracho sont assez labiles et ce type particulier de tannin peut être sujet à des phénomènes de dépolymérisation. Ceci confirme également ce qui était jusqu'à présent seulement une suspicion, à savoir la diminution de viscosité [*Pizzi et Stephanou, 1994*] des solutions de tannin comme conséquence des traitements acide/base n'est pas seulement due à l'hydrolyse des carbohydrates polymères hydrocolloïdes présents dans l'extrait, mais aussi à la diminution du degré de polymérisation du tannin lui-même, au moins dans le cas du tannin de quebracho. Il est également intéressant d'observer le pic bien défini à 605 Da (voir figure 2b des annexes 3D) qui ne peut que correspondre à un pur dimère de type robinetinidine (289+289+25 = 605), l'analyse MALDI-TOF apparaissant indiquer ici qu'il s'agit d'une liaison interflavonoïde inter-fisetinidine, ou au moins des liaisons dans lesquelles des unités de fisetinidine sont présentes, ce qui semble être plus sensible à la division. Le traitement acide/base produisant un intermédiaire d'adhésif à base de tannin implique l'utilisation d'anhydride acétique ou maléique pour la phase d'hydrolyse acide. Le traitement étant réalisé en solution aqueuse mais considérant le fait que l'extrait de tannin est de nature fortement colloïdale, il est intéressant de se demander si certains groupes –OH du tannin ont été acétylés en présence de micelles dans la solution avant que l'hydrolyse provoquée n'ait considérablement diminué le niveau colloïdal du système. Les résultats fournis dans le passé

par l'analyse C^{13} RMN et par d'autres techniques [*Pizzi et Stephanou, 1994*] indiquent qu'un certain nombre (faible) d'acétylations semble se produire, ceci ayant un effet d'accélérateur par la suite, en application, sur la polycondensation des tannins avec les aldéhydes. La technique MALDI-TOF semble confirmer ceci par la présence de petits pics néanmoins visibles à 772 Da (en théorie 769) et 902 Da (voir figures 2 des Annexes 3D), respectivement un dimère flavonoïde et un trimère flavonoïde tous les deux monoacétylés.

L'analyse MALDI-TOF d'un extrait de tannin de mimosa (figures. IV.20) montre la présence dans le tannin d'oligomères, au plus des octamères (2333 Da) en relation avec le degré moyen de polymérisation le plus bas de 4.90 obtenu par d'autres moyens pour ce tannin [*Thompson et Pizzi, 1995 ; Fechtal et Riedl, 1993*], et la distribution obtenue est montrée en tableau 2 des Annexes 3D.

Figure IV.20.a. : Spectre MALDI TOF du tannin de mimosa : spectre intégral

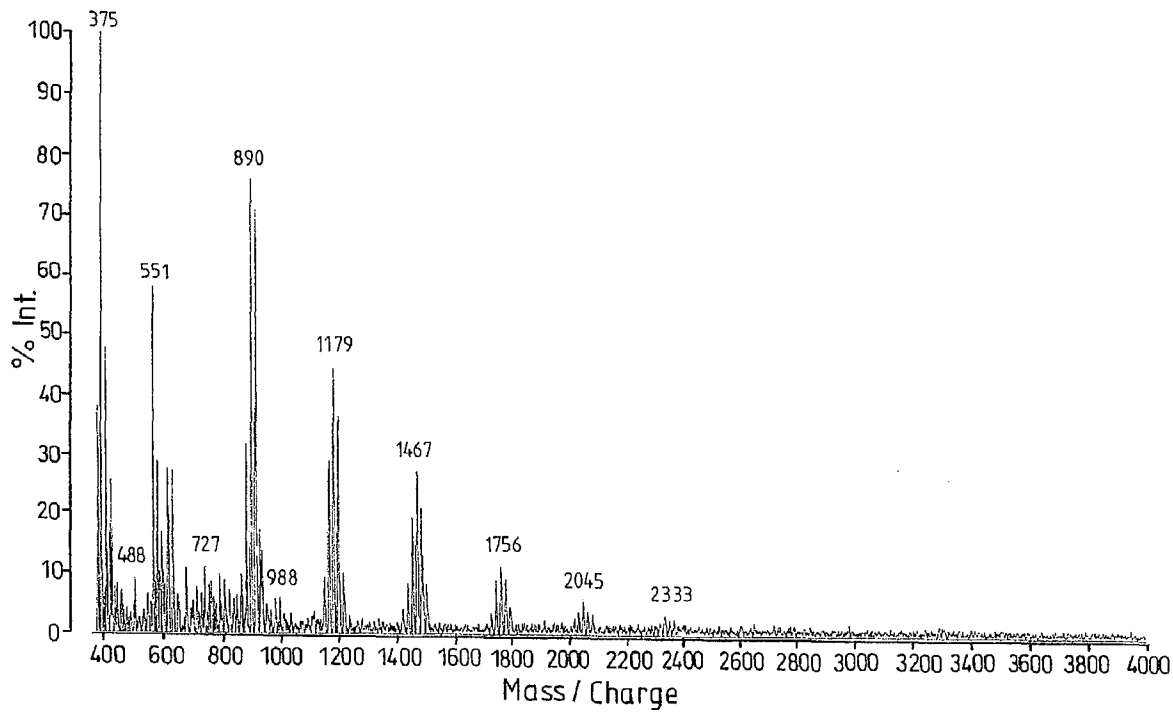


Figure IV.20.b. : Spectre MALDI TOF du tannin de mimosa : détail intervalle 600 à 1300 Da

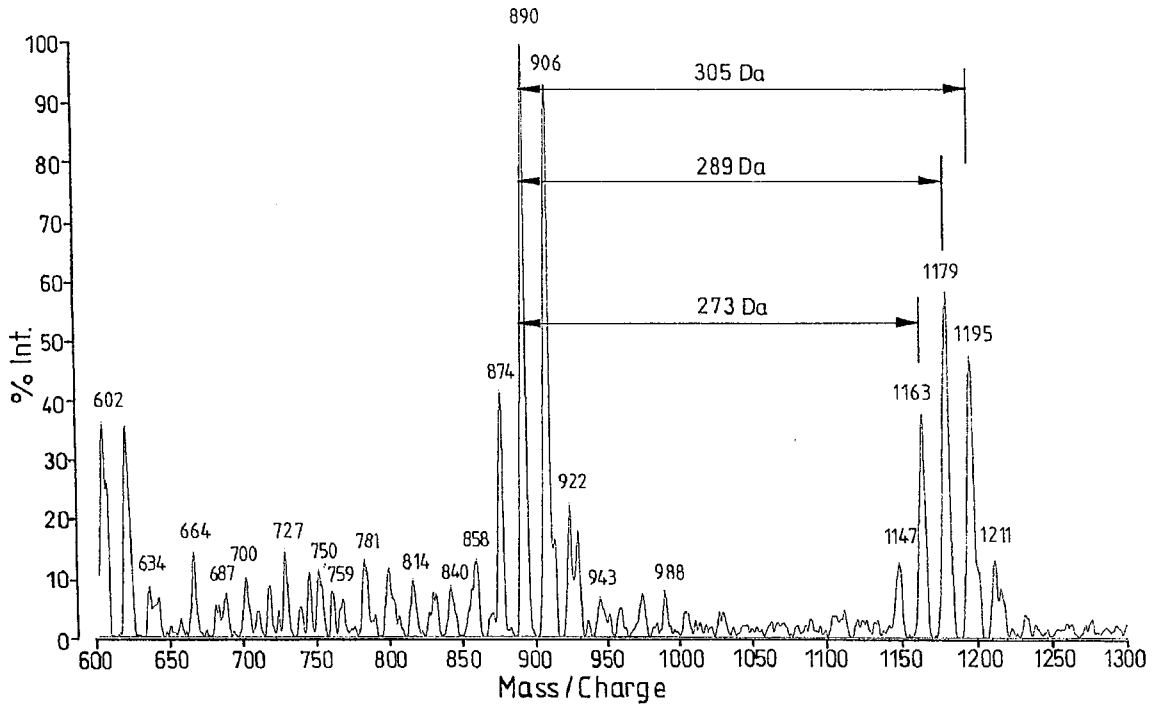
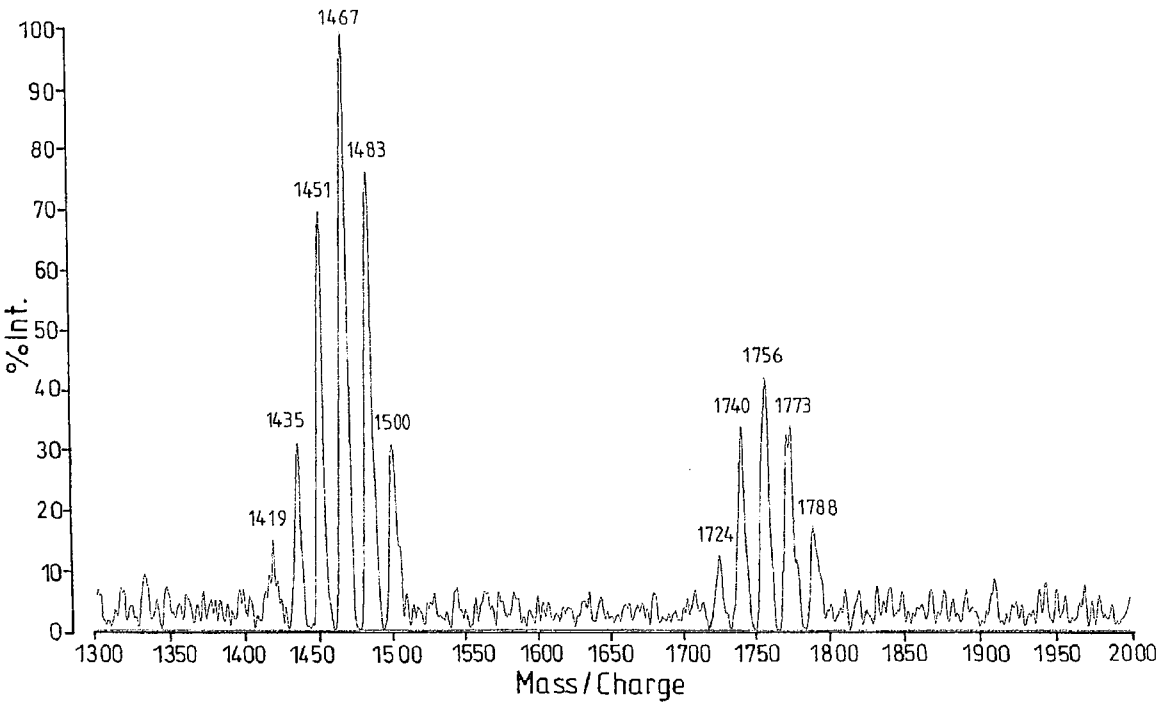
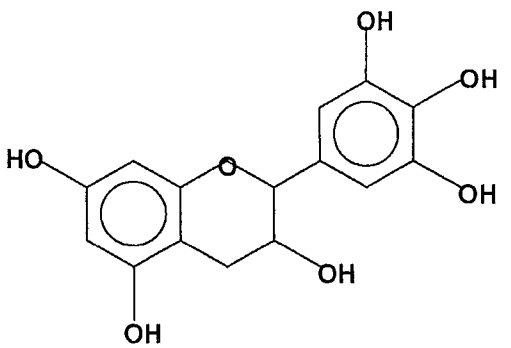


Figure IV.20.c. : Spectre MALDI TOF du tannin de mimosa : détail intervalle 1300 à 2000 Da



Les unités répétantes de flavonoïde dans l'extrait de tannin sont de type 1 et 2 (voir figure IV.16.) comme pour le tannin de quebracho mais avec une proportion relativement importante d'unités de type 3.

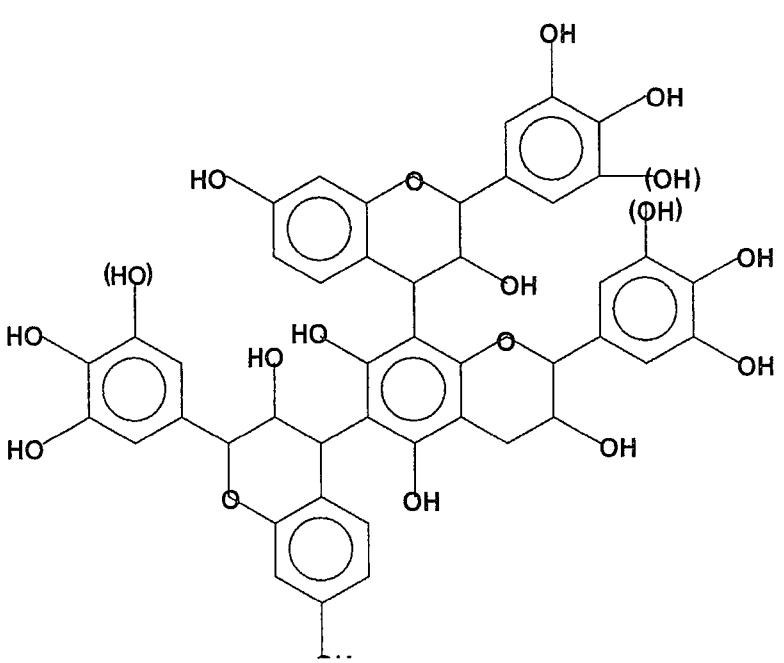
Figure IV.21. : Structure de base du tannin de mimosa de type phloroglucinol (anneau A) - pyrogallol(anneau B) (molécule 3)



3

Dans le cas du mimosa, l'équation correcte pour calculer les différents cas devient alors $M+Na^+ = 23(Na) + 2$ (terminaisons, 2xH) + 272A + 288B + 304C (tableau 2 des Annexes 3D). Le tableau 2 des Annexes 3D indique qu'un grand nombre de combinaisons valides d'unités répétantes différentes est possible. Il y a cependant certains cas pour lesquels on peut en effet réaliser une affectation sans équivoque de la structure. C'est le cas des tannins à structure angulaire, à savoir les oligomères dans lesquels l'unité répétante de type 3 est liée à la fois par les liaisons 6 et 8 des anneaux A aux unités de type 1 et 2, dont les sites C4 sont saturés ou insaturés en proportions égales.

Figure IV.22. Structure angulaire présente dans le tannin de mimosa



Ces structures ont été découvertes en analyse H RMN à haute température des isomères en rotation [*Pizzi, 1983 ; Botta et al, 1978 ; Pizzi et al., 1986*]. L'analyse MALDI-TOF montre aussi clairement l'existence de fragments de tannins angulaires par la présence de pics définis à 906, 1195 et 1211 Da. Leur présence dans l'extrait de tannin de mimosa , pour lequel il est reconnu que les tannins angulaires existent, souligne leur absence totale dans l'extrait de tannin de quebracho. Il est impossible de dire d'après les données disponibles si les tannins angulaires sont naturellement absents dans l'extrait de tannin de quebracho ou si leur absence est le résultat d'une assez lourde sulfitation appliquée par nécessité sur ce tannin pour des raisons de solubilité. L'intensité relativement élevée des pics très marqués des trimères angulaires à 906 Da et des tétramères angulaires à 1195 Da en figure IV.20.b. indique que la fréquence des structures angulaires dans l'extrait de tannin de mimosa est plutôt élevée. La basse viscosité des solutions d'extrait de mimosa, beaucoup plus faible que pour les solutions d'extrait de tannin de quebracho à des concentrations égales et sous les mêmes conditions, n'est pas seulement due au degré de polymérisation en nombre moyen plus faible pour le tannin de mimosa [*Thompson et Pizzi, 1995 ; Fechtal et Riedl, 1993*] mais aussi à la structure plus ramifiée en opposition avec la structure fondamentalement linéaire du tannin de quebracho. La possibilité de l'hydrolyse de la liaison interflavonoïde du tannin de quebracho citée ci-dessus, en relation avec son absence totale bien connue dans le cas du tannin de mimosa [*Meikleham et al., 1994 ; Pizzi et Stephanou, 1994*], pourrait être aussi attribuée à la différence de conformation entre les deux tannins de type similaire profisetinidine / prorobinetinidine. Cette remarque importante indique pour la première fois que la différence de structure spatiale est une des raisons contribuant principalement au fait que deux tannins de composition chimique fondamentalement très similaire (ils sont tous les deux de type profisetinidine/prorobinetinidine) se comportent de manière plutôt différente pour différents aspects. Dans le cas du tannin de mimosa, d'intérêt économique plus grand, l'existence d'un pic à 1211 Da est clairement identifiée : ceci est formé par quatre unités répétantes de type flavonoïde, dont deux sont de type 3. Si l'échantillon était juste un dimère, on pourrait affirmer qu'il s'agit d'un fragment de procyanidine, à savoir deux unités de type 3 liées 4,8 et conclure qu'un certain nombre d'unités de procyanidine existe dans le tannin de mimosa. Le fait que ce fragment soit plutôt un tétramère annule tout d'abord l'existence d'unités de type phloroglucinol de l'anneau A dans les tannins de mimosa, en tant qu'unités de type procyanidine indépendantes, mais confirme que dans ce tannin, de telles unités sont exclusivement présentes sous forme «angulaire» dans les structures prédominantes de type profisetinidine/prorobinetinidine. Deuxièmement, ce fragment est clairement une unité de

type « di-angulaire » jamais observée ou isolée auparavant, confirmant à nouveau la haute fréquence des structures angulaires dans le tannin de mimosa.

Une autre différence très intéressante entre les tannins de mimosa et de quebracho peut être observée en comparant les résultats des figures IV.17 et IV.20 et les tableaux 1 et 2 des Annexes 3D. Dans le tannin de quebracho, l'unité répétante prédominante est obtenue à 272 Da (une unité de type 1), alors que pour le mimosa l'unité prédominante est à 288 Da (unité de type 2). Ceci est particulièrement évident pour les plus grands oligomères pour les deux tannins. D'après ceci, sur les fragments dominants pour les différents oligomères et sur les intensités relatives des différents pics en figures IV.17. et IV.20., il est possible d'en déduire que le tannin de quebracho est composé entre 20% et 30% d'unités de type 2 et entre 70% et 80% d'unités de type 1. Ainsi, le tannin de quebracho est de manière prédominante de type profisetinidine . Le tannin de mimosa est plutôt composé de manière prédominante entre 50% et 70% d'unités de type 2 et seulement entre 15% et 25% d'unités de type 1. Le tannin de mimosa est donc essentiellement de type prorobinetinidine. Il est aussi intéressant de noter que le degré de polymérisation en nombre moyen obtenu à partir des distributions d'oligomères dérivés du MALDI donne des valeurs de 6.25 et 5.4 dans le cas des tannins de quebracho et de mimosa respectivement. En prenant en compte la variabilité de tels matériaux naturels, ces valeurs sont assez bien comparables à celles obtenues par l'analyse C^{13} RMN et autres techniques [*Thompson et Pizzi, 1995 ; Fechtal et Riedl, 1993*] pour les mêmes tannins à savoir 6.74 et 4.9.

Ainsi, il a donc été possible de déterminer par la technique MALDI-TOF que : (i) le tannin de mimosa est composé principalement de prorobinetinidines alors que le tannin de quebracho est principalement composé de profisetinidines, que (ii) le tannin de mimosa est beaucoup plus ramifié, par la présence d'une proportion considérable d'unités « angulaires » dans sa structure alors que le tannin de quebracho est presque complètement linéaire. Ces différences structurales contribuent aux différences de viscosité des solutions aqueuses des deux tannins. (iii) la liaison interflavonoïde est plus facilement hydrolysable, et apparaît quelquefois dans l'hydrolyse des tannins de quebracho et profisetinidines, partiellement due à la structure linéaire de ce tannin et confirme ce qui a été trouvé avec l'analyse RMN au sujet de l'équilibre entre polymérisation / dépolymérisation. Ce n'est pas le cas pour le tannin de mimosa pour lequel la liaison interflavonoïde est complètement stable vis à vis de l'hydrolyse. (iv) Il a été montré que la sulfitation influence le détachement des anneaux B de

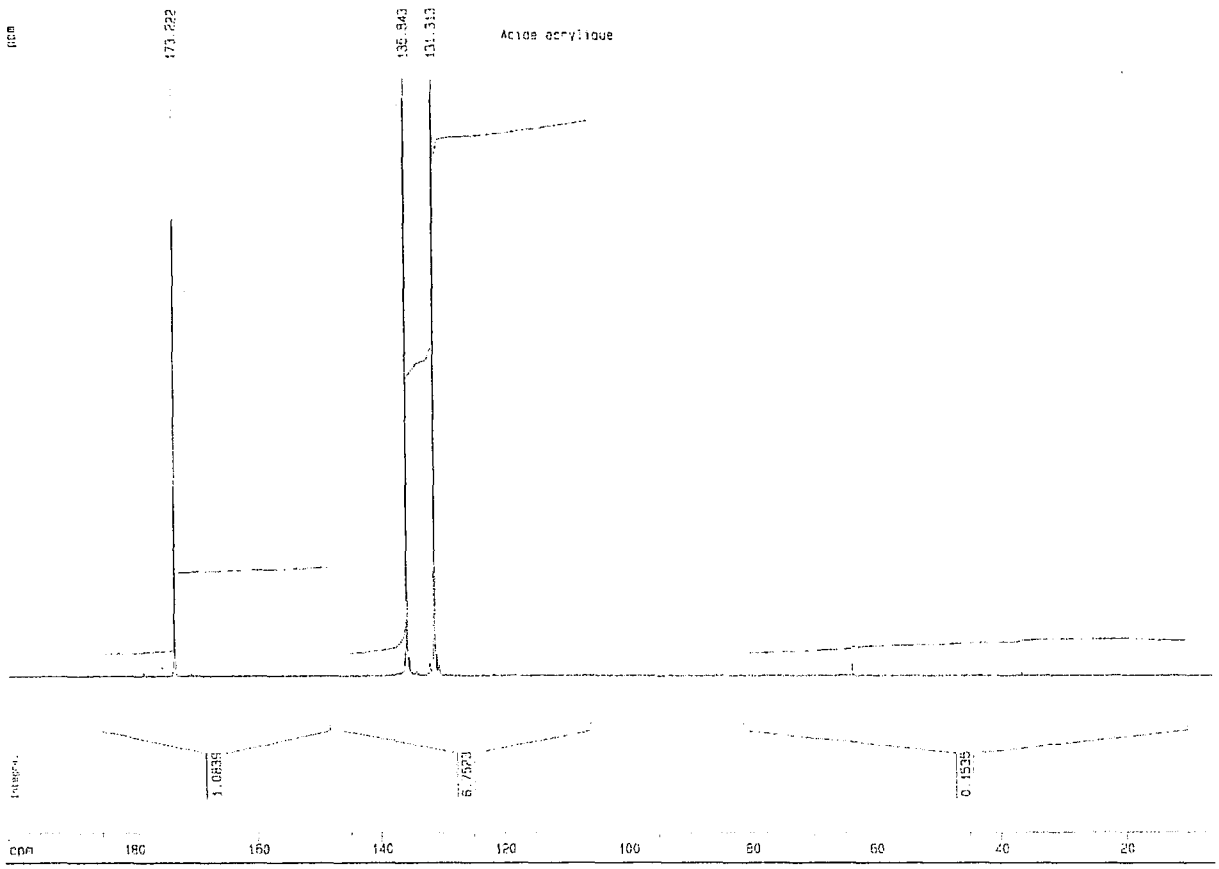
type catéchol plus que ceux de type pyrogallol. (v) Enfin, la distribution des oligomères du tannin, et le degré de polymérisation en nombre moyen obtenu par la méthode MALDI-TOF sont tout à fait comparables aux résultats obtenus par d'autres techniques

IV.2. Résultats obtenus pour la caractérisation des matériaux synthétiques :

IV.2.1. Analyse spectrométrique C^{13} RMN des matériaux synthétiques étudiés :

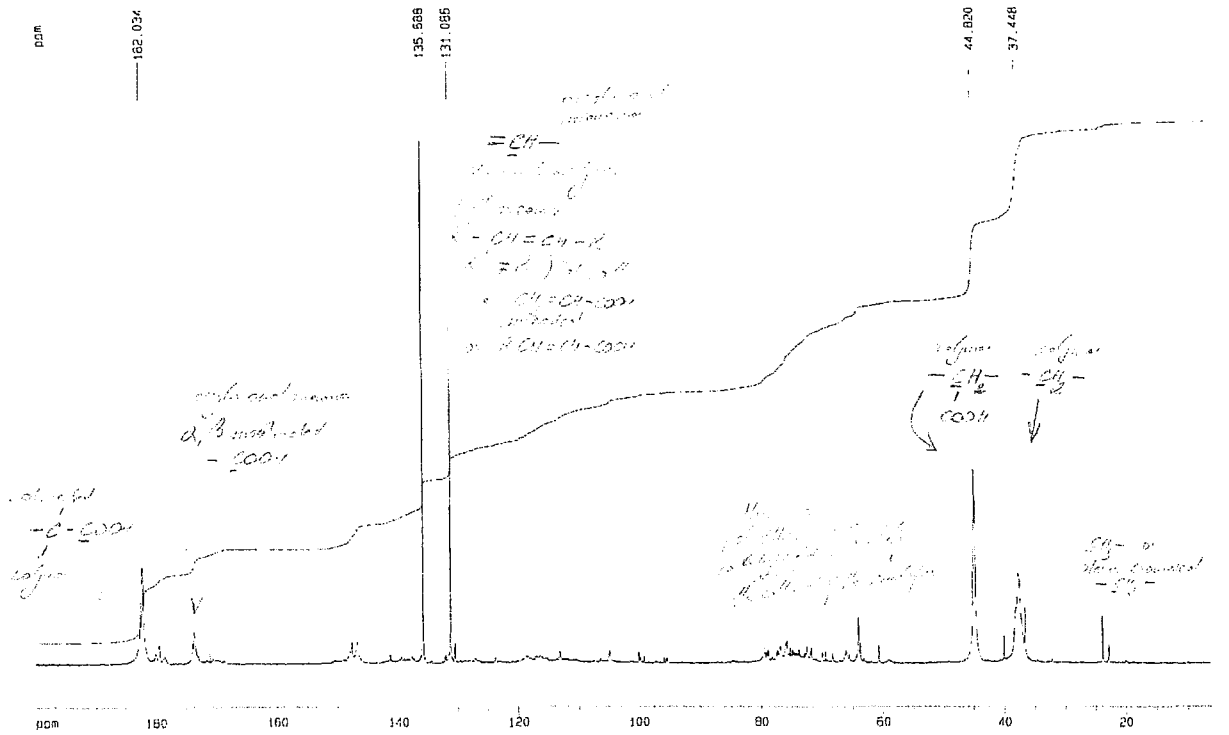
IV.2.1.1. Acide acrylique et résine acrylique :

Figure IV.23. : Spectre C^{13} RMN de l'acide acrylique seul



Le spectre de la figure IV.23. est celui de l'acide acrylique qui sera utilisé ultérieurement pour la polymérisation. On distingue seulement trois signaux appartenant respectivement aux groupes CH_2=CH–COOH, CH_2=CH–COOH et CH_2=CH–COOH à respectivement 173.2 ppm (théoriquement 171.7 ppm), 135.8 ppm (théoriquement 133.1 ppm) et 131.3 ppm (théoriquement 128.3 ppm).

Figure IV.24. : Spectre C^{13} RMN d'une résine acrylique



La figure IV.24. montre le spectre d'une résine acrylique fournie par notre partenaire italien et qui a été utilisée également pour la copolymérisation. Dans ce spectre, on peut distinguer le pic à 182.0 ppm caractéristique de l'acide carboxylique saturé –COOH caractéristique du polymère, le groupe –COOH appartient aux acides insaturés α et β de l'acide acrylique non réagi (d'intensité et d'intégrale bien plus faible), les deux signaux à 135.7 et 131.1 ppm du monomère de l'acide acrylique décrit plus haut, une série de pics très petits dans l'intervalle 60-80 ppm appartenant au polyether ou au carbohydrate utilisé en tant que colloïde ou émulsifiant de la résine acrylate et les groupes –CH(-COOH) et $–CH_2–$ du motif de la chaîne du polymère acrylate. On trouve des signaux de faible intensité des groupes –CH3 ou des groupes stériquement cachés $–CH_2–$ dans la région des 23-24 ppm, mais leur intensité très faible montre qu'il ne s'agit que de traces (peut-être des impuretés).

IV.2.1.2. Résines MUF :

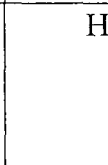
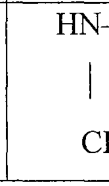
La nature chimique de toutes les résines MUF produites en laboratoire a été étudiée en utilisant la spectroscopie C^{13} RMN. L'utilisation de cette méthode est très utile dans les phases de formulation et de synthèse de résines, pour prévoir et comprendre des phénomènes

qui se vérifient au niveau macroscopique. Les caractéristiques des constituants formés pendant la réaction simultanée de l'urée et de la mélamine avec le formaldéhyde sont connues [*Breitmaier et al., 1987*]. L'assignation des déplacements chimiques relevés pendant l'analyse C^{13} RMN est également bien documentée en littérature [*Cremonini, 1999 ; Kamoun, 2000 ; Mercer et al., 1996 ; Panangama et al., 1996 ; Breitmaeir et al., 1987 ; Presch et al., 1989*].

Le choix de la formulation chimique, du processus de synthèse et le schéma d'addition séquentiel des constituants conditionnent malgré tout la nature des produits de réaction et par conséquence la structure générale des spectres C^{13} RMN [*Mercer et al., 1994*]. Des études récentes [*Panangama, 1996 ; Mercer et al., 1996*] ont démontré l'existence d'une étroite corrélation entre certaines caractéristiques de ces dernières et la qualité des panneaux de particules fabriqués avec des MUF. La méthode de corrélation, proposée et adoptée aussi pour les résines aminoplastiques de type UF, est basé sur le principe de l' interdépendance réciproque des groupes chimiques présents à l'intérieur des résines liquides. Même si l'abondance absolue de ces groupes ne peut être définie par les spectres C^{13} RMN, le rapport existant entre les plages d'étude liées à la présence de groupes chimiques particuliers représente des phénomènes vérifiés dans la réalité expérimentale. A partir de la même méthode de synthèse de résines MUF, l'analyse des spectres C^{13} RMN peut être faite pour prévoir et comparer la qualité des MUF en fonction de la composition chimique des résines.

Dans les figures suivantes sont représentés les spectres de certaines MUF synthétisées en laboratoire, à travers la même procédure de synthèse et en variant les proportions de formaldéhyde et de mélamine. L'identification des pics principaux de toutes les MUF a été faite en utilisant les informations disponibles en littérature [*Cremonini, 1999 ; Kamoun, 2000 ; Mercer et al., 1996 ; Panangama et al, 1996*]. Les déplacements des signaux calculés en relation à $(CH_3)_3Si(CH_2)_3SO_3Na$ sont reportés dans le tableau IV. 13. La plage d'étude des pics pour les résines MUF peut être divisée en quatre régions importantes [*Properzi, 2002*] :

Tableau IV.13. : Identification des principaux pics des spectres RMN C^{13} des résines MUF produites en laboratoire

Dénomination	Structure chimique	Assignation des segments (ppm)			
		MUF 1 : 1.8 47/53	MUF 1 : 1.5 47/53	MUF 1 : 1.8 30/70	MUF 1 : 1.8 20/80
		169.1	169.03	169.0	169.0
		168.19	168.17	168.3	168.3
		166.91	-	167.0	167.1
	H_2N-C-O-NH_2	165.04	165.04	165.05	165.08
	H_2N-C-O-NH-CH_2—	163.33	163.32	163.3	163.3
	—CH_2-NH-C-O-NH-CH_2—	161.75	161.72	161.8	161.79
	—NH-CH_2-NH—	48.9	48.9	48.8	48.8
	—N-CH_2-CH_2-NH—	55.3	55.4	55.4	55.4
	—N-CH_2-CH_2-N-CH_2—	56.8	56.8	56.8	56.85
	—NH-CH_2-OH	66.6	66.6	66.6	66.6
	—N-(CH_2-OH)$_2$	73.4	73.4	73.38	73.39
	—NH-CH_2-O-CH_2-NH—	70.8	70.8	70.9	70.8
	—N-CH_2-CH_2-O- CH_2-NH—	76.65	76.62	76.68	76.65
Méthanol	CH_3-OH	52.3	52.57	52.5	51.4
	HO-CH_2-OH	84.77	84.739	84.77	84.77
	—NH-CH_2-O-CH_2-OH	88.8	88.8	88.8	88.8
Uron		157.4	157.4	157.48	157.42
		80.55	80.51	80.57	80.60

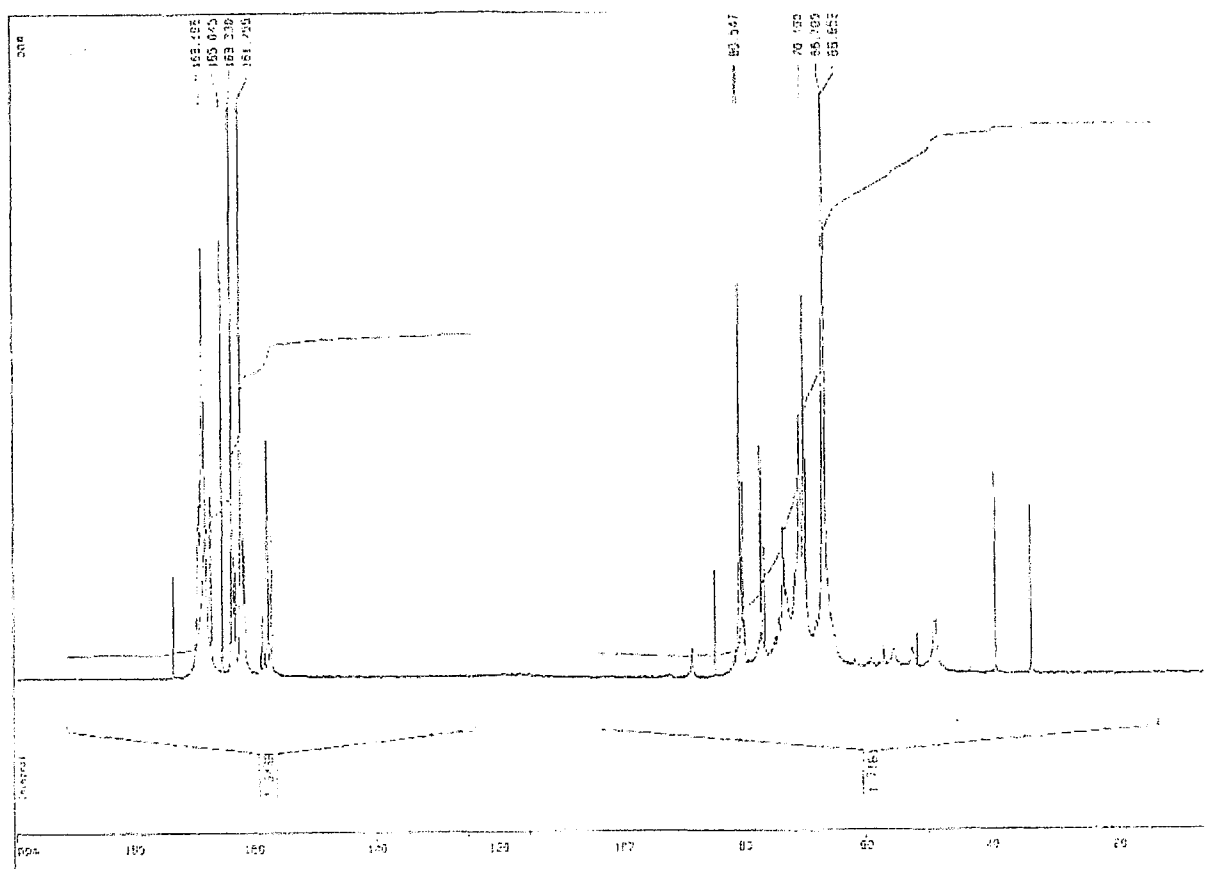
1. Entre 161.7 et 169 ppm : région relative à l'anneau triazinique de la mélamine substituée ou non et des groupes carbaniques de l'urée ;

2. Entre 48.9 et 56.8 ppm : région relative aux ponts méthylènes (- CH2 -) connectés directement à deux groupes aminiques ou amidiques ;

3. Entre 66.6 et 73.8 ppm : région relative aux groupes méthylols ;

4. Entre 70.8 et 88.8 ppm : région relative aux ponts méthylène –éther ($N - CH_2OCH_2 - N$).

Figure IV.25. : Spectre C^{13} RMN de la résine MUF n° 1. Rapport en masse M :U = 47 :53 et rapport molaire F/(M+U) = 1.8



Sur la figure IV.25. est représenté le spectre C^{13} RMN de la résine MUF issue de la formulation n° 1. Une telle résine est caractérisée par un rapport massique M :U = 47 :53 et par un rapport molaire F/(M+U) =1.8. A partir de l'analyse du spectre, de nombreux éléments

laissent comprendre qu'il s'agit d'une résine de haute performance, comme on le vérifie parallèlement par les essais expérimentaux.
Les caractéristiques importantes du tracé sont les suivantes :

1. La région comprise entre 161.7 et 169 ppm indique que la réaction d' hydroxyméthylation est advenue de façon satisfaisante. La présence de mélamine et d'urée non réagies est signalée par les pics à 169.1 et 165.4 ppm. De telles molécules, normalement détectées dans des résines MUF liquides, sont importantes pour tamponner les potentielles émissions de formaldéhyde générées pendant les processus de production et d'utilisation de matériaux collés. D'un autre côté, une augmentation de la proportion des ces composés, qui se vérifie toujours en dépit des composés réagis, provoque une baisse des performances attendues de la résine [*Mercer et al., 1996*]. Pour cette raison il est nécessaire d'avoir toujours un équilibre entre l'ensemble des composants présents à l'intérieur de la première région. Dans ce cas spécifique, le rapport entre l'intégrale des pics de la mélamine et de l'urée non réagis avec ceux des mêmes composants substitués (rapport $[(M+U)/(M_{(MS+BS)}+ U_{(MS+BS)})]$ indiqué dans le tableau IV.13.) est égal à 0.20 (M= mélamine, M_{MS} = mélamine mono-substituée, M_{BS} = mélamine bi-substituée, U= urée, U_{MS}= urée mono-substituée, U_{BS} = urée bi-substituée).

2. La valeur élevée de l'aire intégrée des pics compris entre 156 et 158 ppm, représente une indication latérale de la réaction qui a eu lieu entre la fraction uréique et mélaminique. Même si cette région est principalement celle des urons (composés cycliques de l'urée), le nombre élevé des signaux laisse envisager la présence de structures mixtes comprenant soit la mélamine soit l'urée qui transmettent dans le même champ.

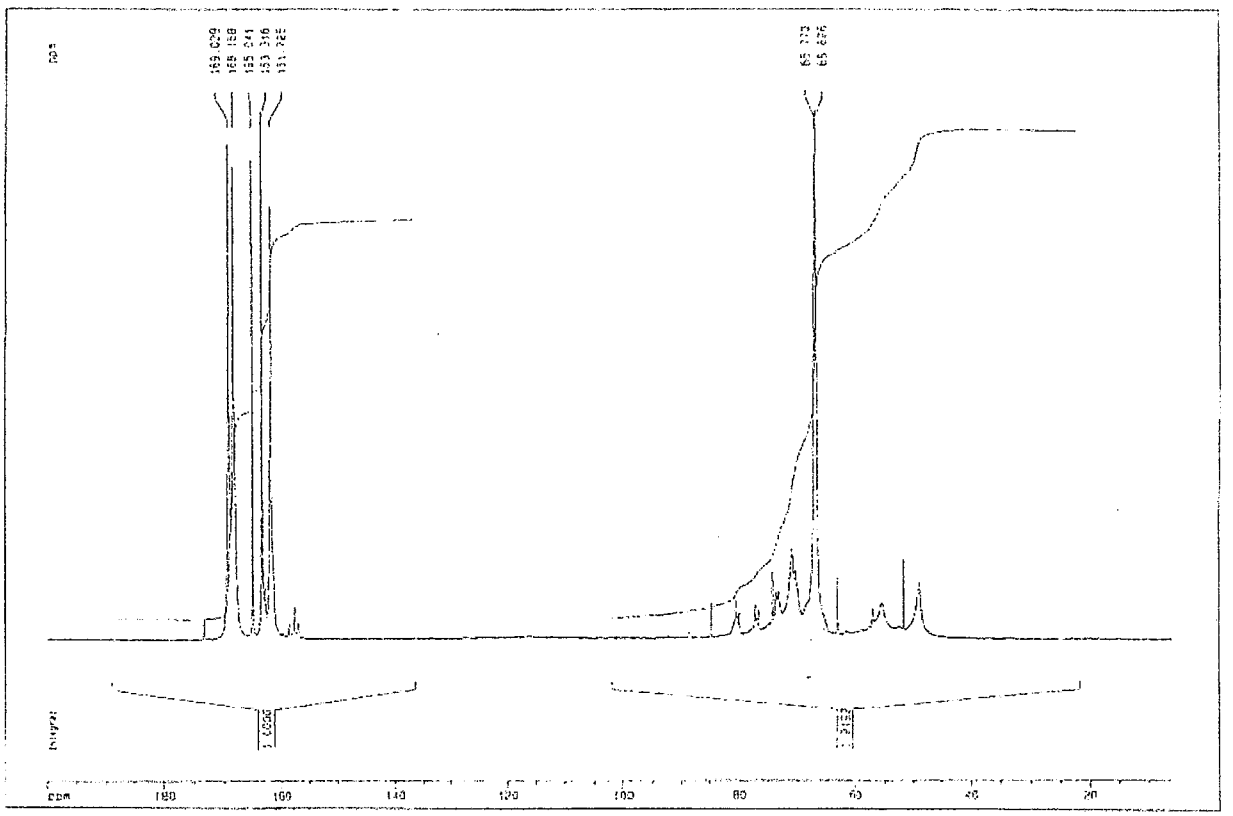
3. La présence du formaldéhyde libre est signalée par le pic des espèces de type méthylèneglycol qui transmettent à 58.77 ppm. La proportion de formaldéhyde libre à l'intérieur de la résine liquide est corrélée à l'intégrale du signal transmis. Mais l'émission effective de formaldéhyde due aux matériaux fabriqués à partir d'une résine MUF est conditionnée par un plus grand nombre de facteurs qui doivent toujours être considérés ensemble. Parmi ces facteurs il est possible de mentionner : le rapport molaire de la résine [F/(M+U)], le rapport en poids M :U et donc la proportion des groupes chimiques instables à haute température et à l'humidité [*Mercer et al., 1996*].

4. Une confirmation ultérieure que l' hydroxyméthylation a été menée de façon satisfaisante est donnée par la valeur de l'aire intégrée du pic $-NHCH_2OH$ à 66.6 ppm. Dans une MUF liquide, l'augmentation de la proportion de ce groupe se vérifie indépendamment des pics représentant des points potentiels de ramification et des unités de réticulation. Pour cette raison, dans une résine de bonne qualité, l'intégrale de ce pic doit correspondre approximativement à celle des groupes chimiques observés dans la première région [*Pizzi, 1994*]. Ceci doit être en plus accompagné d'une relative proéminence des pics correspondants aux groupes méthylène, méthylène –éthers et aux groupes méthylol conjugués aux ponts méthylène. Les caractéristiques décrites sont complètement satisfaites et la résine MUF n° 1 (rapport en masse M :U = 47 :53 et rapport molaire F/(M+U) = 1.8) peut donc être considérée comme étant une résine performante.

5. Enfin, il est intéressant d'observer l'intensité élevée (témoignée par la grande aire intégrée) des pics relatifs aux composés cycliques de l'urée (urons substitués et non substitués) trouvés à 80.55 et 157.4 ppm. La présence de ces composés est liée au rapport molaire [F/(M+U)], à la méthode de synthèse de la résine et aux intervalles de pH (pH > 6 et pH < 4) dans lesquels la réaction a été menée [*Soulard et al., 1999 ; Kamoun, 2000*]. L'observation du spectre met donc en valeur le schéma d'addition des constituants (urée – mélamine – urée) et les paramètres de synthèse des résines MUF adoptés pendant ce travail favorisent la formation des urons. Un tel phénomène semble être très important du fait qu'il existe une relation déjà démontrée entre la quantité de ces composés dans les résines liquides et les valeurs de résistance à la traction en cisaillement perpendiculaire aux fibres des panneaux de particules fabriqués avec ces résines [*Soulard et al., 1999*].

Pour une même méthode de synthèse, les variations du contenu de formaldéhyde (exprimé par le rapport molaire [F/(M+U)] favorisent la formation de résines ayant des propriétés spécifiques et conditionnent la nature des spectres C^{13} RMN. En figure IV.26. est représenté le spectre de la MUF n° 2, caractérisée par un rapport en masse M :U = 47 :53 et par un rapport molaire [F/(M+U)] = 1.5. L'analyse des caractéristiques principales du tracé, discuté par la suite, suggère qu'ils existent des différences importantes entre une telle résine et la MUF n° 1 présentée.

Figure IV.26. : Spectre de la résine MUF n° 2. Rapport en masse M :U = 47 :53 et rapport molaire [F/(M+U)] =1.5.



1. En observant la première région du spectre il est possible de vérifier que, en diminuant le contenu de formaldéhyde, la possibilité pour les monomères non réagis de rester à l'intérieur de la résine liquide augmente. Un tel phénomène est montré par l'incrément de la proportion de ces groupes chimiques par rapport à ceux de la mélamine et de l'urée substituée. Le rapport entre l'intégrale des groupes non substitués et substitués, présents dans la première région égal à 0.20 pour la MUF n°1, augmente à une valeur correspondant à 0.45 pour la MUF n° 2 (rapport $[(M+U)/(M_{(MS+BS)}+ U_{(MS+BS)})]$ indiqué dans le tableau IV.13.). Ce dernier témoigne de toute façon d'un bon équilibre entre les groupes et confirme que la réaction de synthèse a été conduite de façon rationnelle et efficace.

2. Le processus d' hydroxyméthylation est aussi advenu de façon satisfaisante, chose confirmé par l'aire intégrée du pic $-NHCH_2OH$ relevée à 66.6 ppm.

3. La co-réaction entre la fraction uréique et mélaminique existe, même si l'aire intégrée des pics relevés dans la région 156-158 ppm présente des proportions inférieures à celles observées dans le spectre de la résine MUF n°1.

4. En diminuant le rapport molaire, l'intégrale du pic attribué aux groupes méthylène - glycoliques, appelés plus communément formaldéhyde libre et celle des groupes méthylène et méthylène- éther qui conditionnent le développement des résistances des résines durcies diminuent également. Même l'intégrale du signal transmis par les urons est moins marquée, ce qui confirme que, pour la même méthode de synthèse, la proportion de ces composés est liée au rapport molaire [(F/M+U)] de la résine.

En conclusion, l'impression qui émerge de la comparaison des caractéristiques des spectres relatifs aux MUF n°1 et n°2 est que, pour la même méthode de synthèse, la diminution dans le contenu de formaldéhyde détermine une baisse dans la proportion des groupes chimiques (méthylène, méthylène –éther et urons) , censés contribuer aux valeurs caractéristiques de résistance des matériaux collés [*Mercer et al., 1996*].
On peut donc émettre l'hypothèse que les prestations des résines diminuent en conséquence du décrément du rapport molaire [(F/M+U)]. Le phénomène décrit sera par contre accompagné par une diminution des émissions de formaldéhyde et donc plus compatible avec l'environnement.

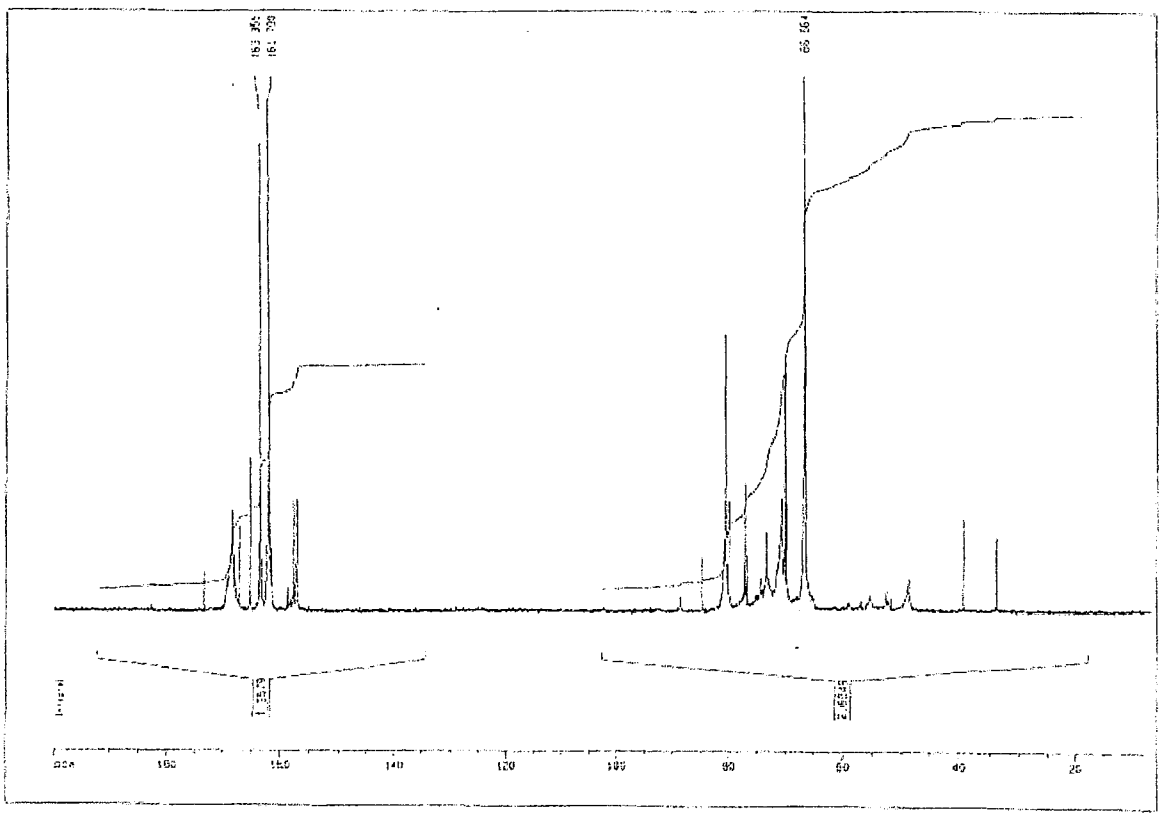
Tableau IV.14. : Intégrale des pics calculés sur les spectres des résines MUF. M= mélamine, M_{MS} = mélamine mono-substituée, M_{BS} = mélamine bi-substituée, U= urée, U_{MS}= urée mono-substituée, U_{BS} = urée bi-substituée.

Groupe chimique	**MUF 1 : 1.8 47/53 (n° 1)**	**MUF 1 : 1.5 47/53 (n° 2)**	**MUF 1 : 1.8 30/70 (n° 3)**	**MUF 1 : 1.8 20/80 (n° 4)**
M	13	27	5	3.5
M_{MS}	37	32	27	20
M_{BS}	2	0	2	1
U	3.8	6	3	3
U_{MS}	19	18	22	24
U_{BS}	25	24	34	41

= M / (M_{MS+BS})	0.33	0.84	0.17	0.17
= U / (U_{MS+BS})	0.09	0.14	0.05	0.05
= (M+U) / [(M_{MS+BS})+ (M_{MS+BS})]	0.20	0.45	0.09	0.07

Comme pour le rapport molaire, les variations de la proportion de mélamine par rapport à l'urée dans les résines MUF conditionnent aussi les caractéristiques des spectres C^{13} RMN. Le tracé en figure IV.27. représente la MUF de formulation n° 3 ayant un rapport en poids M :U = 30/70. Le rapport molaire [F/(M+U)] est égal à 1.8.

Figure IV.27. : Spectre de la résine MUF n° 3. Rapport en masse M :U = 30 : 70 et rapport molaire [F/(M+U)] =1.8.



1. Au vu de la comparaison de ce spectre avec celui obtenu pour la résine MUF n°1, il est évident que, en gardant constant le rapport molaire et en diminuant progressivement la proportion de mélamine (par rapport à l'urée), l'intégrale des pics attribués à l'anneau triazinique de la mélamine substituée et non substituée présents dans la première région

décroît également. Dans le cas de la MUF n°4 (rapport en poids M :U= 20/ 80) il n'y a aucune trace de mélamine non réagie (absence du pic à environ 169.02 ppm). Un tel phénomène, lié à la haute réactivité de la mélamine par rapport au formaldéhyde, démontre que, dans les résines MUF caractérisées par le même rapport molaire, un décrément dans le rapport M :U augmente le taux d'utilisation en pourcentage de la mélamine. Donc la probabilité que des traces de mélamine non réagie restent dans la résine diminuera . En conséquence des phénomènes décrits, le rapport entre les intégrales $[(M+U)/(M_{(MS+BS)}+ U_{(MS+BS)}]$ égal à 0.20 pour la MUF n°1, se réduira à une valeur de 0.09 et 0.07 respectivement pour les résines MUF n° 3 et 4 (voir tableau IV.13).

2. Naturellement, l'intégrale des pics représentant la co- réaction entre la fraction uréique et mélaminique décroît aussi en fonction du rapport M :U. Par contre, la proportion des urons transmettant à environ 80.5 ppm reste élevée à cause du rapport molaire [(F/(M+U)] élevé.

3. En ce qui concerne les pics attribués au formaldéhyde libre (espèce méthylène glycolique) présent dans les résines, la comparaison entre les spectres suggère que l'intensité (et l'intégrale) de ces signaux est relativement élevée dans chacune des résines analysées. Le phénomène décrit paraît être important surtout si on le considère parallèlement à la baisse du contenu de mélamine. Pour les résines MUF caractérisées par un rapport molaire M :U élevé, la réactivité élevée de la mélamine par rapport au formaldéhyde limite l'émission de ce dernier dans les matériaux collés avec ces résines. Pour cette raison en particulier, l'intégrale du pic du formaldéhyde libre ne peut pas être considéré comme indicateur d'émissions potentielles de formaldéhyde. Par contre, quand le rapport M : U baisse fortement, les effets bénéfiques dus à la présence de mélamine deviennent minimes. Par conséquent, la résine ressemblera de plus en plus à une résine UF classique de haute performance, mais caractérisée par une proportion élevée de groupes chimiques comprenant l'urée, typiquement instables à hautes températures et à l'hydrolyse. Dans ces résines, l'intégrale du pic du formaldéhyde libre représente un indicateur des émissions potentielles de formaldéhyde à partir des panneaux collés avec ces résines.

En considérant les phénomènes décrits, il est évident alors que, pour une même aire intégrée du signal transmis à 84.77 ppm, la diminution du rapport M : U dans les MUF analysées augmentera le risque d'avoir des résines inacceptables à cause de l'émission élevée de

formaldéhyde. Il est aussi important de souligner que les spectres des résines MUF n° 3 et 4 (figure IV.27) présentent de nombreuses similitudes. Ceci démontre que les petites variations de mélamine ne conditionnent pas beaucoup la nature des produits chimiques de réaction. Il est possible donc d'émettre l'hypothèse que les deux résines collantes auront un comportement très proche en ce qui concerne les valeurs de résistance attendues.

IV.2.2. Copolymères Tannins - Acide acrylique :

La première phase de copolymérisation abordée dans la recherche de nouveaux agents de tannage consiste en l'utilisation de plusieurs mélanges de résidus lignocellulosiques et tannins végétaux, coréagis avec l'acide acrylique. Les réactions ont été suivies pour chaque matériau naturel en utilisant différentes proportions d'acide acrylique et différents procédés de tannage et sous des conditions de température et de pH variables.
Diverses techniques ont été utilisées pour évaluer le niveau de copolymérisation des mélanges des matériaux naturels avec l'acide acrylique.

IV.2.2.1. Viscosité et extrait sec :

Dans le tableau IV.15. sont présentées les différentes copolymérisations réalisées entre les matériaux végétaux étudiés et l'acide acrylique. Les réactions ont été menées à reflux à un pH compris entre 3.5 et 3.8 puisque ce pH s'est révélé être la valeur optimale pour permettre à l'agent de tannage de pénétrer et de tanner la peau. Les pourcentages d'acide acrylique figurant dans le tableau sont basés sur la masse de matériau naturel utilisée. Ainsi, 50 % d'acide acrylique signifie que 50 parts d'acide acrylique ont réagi avec 100 parts de matériau naturel.

Tableau IV.15. : Caractérisations des copolymères en termes de viscosité et extrait sec

Désignation de l'agent de tannage	Matériau naturel	Acide acrylique (%)	Na OH 0,75 N(%)	pH	Viscosité (mPa.s) 25°C, 20 rpm, S2	Extrait sec (%)
Novibond Na/Ca non méthylolé 100 % AA	Novibond Na/Ca non méthylolé	100	/	3,5	140 (S3)	51,2
Tara humide 200 % NaOH 5 % AA	Tara humide	5	200	3,5	660 (S3)	10,8
Tara humide 200 % NaOH 10 % AA	Tara humide	10	200	3,5	810 (S3)	12,4
Tara humide 200 % NaOH 15 % AA	Tara humide	15	200	3,5	930 (S3)	13,2
Tara humide 200 % NaOH 100 % AA	Tara humide	100	200	3,5	6090 (S3)	26,2
Novibond Na non méthylolé 5 % AA	Novibond Na non méthylolé	5	/	3,5	40 (A3)	41,9
Tara humide 150 % AA 20 % AA	Tara humide	20	150	3,5	1170 (A4)	16,2
Mimosa - Bretax (50 - 50) 20 % AA	Mimosa Tanac, Bretax C	20	/	3,5	110	46,8
Châtaignier C - Bretax (50 - 50) 20 % AA	Châtaignier C, Bretax C	20	/	3,5	70	45,7
Tara humide 100 % AA 20 % AA	Tara humide	20	100	3,5	2720 (S3)	18,1

Désignation de l'agent de tannage	Matériau naturel	Acide acrylique (%)	Na OH 0,75 N(%)	pH	Viscosité (mPa.s) 25°C, 20 rpm, S2	Extrait sec (%)
Châtaignier C 5 % AA	Châtaignier C	5	/	3,6	130	45,5
Châtaignier C 10 % AA	Châtaignier C	10	/	3,5	178	46,5
Châtaignier C 15 % AA	Châtaignier C	15	/	3,5	114	45,2
Châtaignier C 20 % AA	Châtaignier C	20	/	3,5	110	46,7
Châtaignier C 50 % AA	Châtaignier C	50	/	3,5	168	51,7
Châtaignier C 100 % AA	Châtaignier C	100	/	3,5	215 (S3)	48,7
Quebracho 5 % AA	Quebracho Tupafin Ato	5	/	3,5	715 (S3)	39,1
Quebracho 10 % AA	Quebracho Tupafin Ato	10	/	3,5	1110 (S3)	40,9
Quebracho 15 % AA	Quebracho Tupafin Ato	15	/	3,5	790 (S3)	41,4
Quebracho 20 % AA	Quebracho Tupafin Ato	20	/	3,6	260	48,1
Quebracho 50 % AA	Quebracho Tupafin Ato	50	/	3,5	460	53,2
Quebracho 100 % AA	Quebracho Tupafin Ato	100	/	3,5	700 (S3)	54,1
Châtaignier CW 5 % AA	Châtaignier CW	5	/	3,5	96	45,4
Châtaignier CW 10 % AA	Châtaignier CW	10	/	3,5	80	46,1
Châtaignier CW 15 % AA	Châtaignier CW	15	/	3,5	78	46,6
Châtaignier CW 20 % AA	Châtaignier CW	20	/	3,5	70	47,1
Châtaignier CW 50 % AA	Châtaignier CW	50	/	3,5	60	48,8
Mimosa 5 % AA	Mimosa Tanac	5	/	3,6	490	46,0
Mimosa 10 % AA	Mimosa Tanac	10	/	3,5	390	46,9
Mimosa 15 % AA	Mimosa Tanac	15	/	3,5	380	47,5
Mimosa 20 % AA	Mimosa Tanac	20	/	3,5	376	48,7
Mimosa 50 % AA	Mimosa Tanac	50	/	3,5	1470	53,5
Mimosa 100 % AA	Mimosa Tanac	100	/	3,6	6380 (S4)	55,5
Bretax 5 % AA	Bretax C	5	/	3,6	25 (S3)	39,5
Bretax 10 % AA	Bretax C	10	/	3,5	25 (S3)	40,4
Bretax 15 % AA	Bretax C	15	/	3,5	35 (S3)	40,6
Bretax 100 % AA	Bretax C	100	/	3,5	50 (S3)	48,6
Tara sec 400 % NaOH 20 % AA	Tara T 80	20	400	3,5	970 (S3)	18,5
Novibond Na/Ca non méthylolé 5 % AA	Novibond Na/Ca non méthylolé	5	/	3,7	50 (S3)	42,2
Novibond Na/Ca non méthylolé 10 % AA	Novibond Na/Ca non méthylolé	10	/	3,8	70 (S3)	43,0
Novibond Na/Ca non méthylolé 15 % AA	Novibond Na/Ca non méthylolé	15	/	3,8	70 (S3)	44,0
Novibond Na/Ca non méthylolé 20 % AA	Novibond Na/Ca non méthylolé	20	/	3,8	85 (S3)	44,5

On remarque que les tannins flavonoïdes atteignent des viscosités beaucoup plus élevées que les tannins hydrolysables.

La copolymérisation de l'acide acrylique avec le tannin de tara tout particulièrement sous sa forme sèche, nécessite l'utilisation d'une très grande quantité de soude pour la dissolution du tannin.

IV.2.2.2. Analyse du pourcentage d'acide acrylique libre, des teneurs en matières tannante, non tannante et insoluble :

Pour chaque copolymère, le pourcentage d'acide acrylique libre (non réagi) a été déterminé, ainsi que les taux de matière tannante, de matière non tannante et le taux d'insolubles.

Tableau IV.16. : Composition chimique des copolymères

N°	désignation de l'agent de tannage	% acide acrylique libre	tannins (T) %	non tannins (NT)%	insolubles %	extrait sec %	rapport T /NT
1	châtaignier C 5 % AA	2,6	35,4	8,3	0,4	44,1	4,26
2	châtaignier C 10 % AA	5,03					
3	châtaignier C 15 % AA	6,83	30,5	11,6	0,2	42,3	2,63
4	châtaignier C 20 % AA	9,9					
5	châtaignier C 50 % AA	17,8					
6	châtaignier C 100 % AA	23,74					
7	quebracho 5 % AA	1,29	29,5	3,8	5	38,3	7,76
8	quebracho 10 % AA	2,01					
9	quebracho 15 % AA	3,27	31,3	5,4	1	37,7	5,8
10	quebracho 20 % AA	5,85					
11	quebracho 50 % AA	15,36					
12	quebracho 100 % AA	21,97					
13	châtaignier CW 5 % AA	2,65	34,5	9,4	0,2	44,1	3,67
14	châtaignier CW 10 % AA	5,53					
15	châtaignier CW 15 % AA	7,12	31,7	11,5	0,1	43,3	2,76
16	châtaignier CW 20 % AA	9,77					
17	châtaignier CW 50 % AA	20,06					
18	mimosa 5 % AA	2,24	35,4	8,8	0,2	44,4	4,02
19	mimosa 10 % AA	3,97					
20	mimosa 15 % AA	5,58	31,5	11,9	0,1	43,5	2,65
21	mimosa 20 % AA	7,64					
22	mimosa 50 % AA	13,7					
23	mimosa 100 % AA	18,58					
24	bretax 5 % AA	1,38	22,4	15,2	0	37,6	1,47
25	bretax 10 % AA	2,76					
26	bretax 15 % AA	3,63	22,6	15,3	0	37,9	1,48
27	bretax 100 % AA	30,34					
28	Tara sec 400 % soude 20 % AA	1,9					
29	novibond Na/Ca non meth. 5 % AA	1,15	22,7	15,6	0,2	38,5	1,45
30	novibond Na/Ca non meth. 10 % AA	1,72					
31	novibond Na/Ca non meth.15 % AA	2,55	24,8	14,1	0	38,9	1,76
32	novibond Na/Ca non meth. 20 % AA	2,46					
33	novibond Na/Ca non meth.100 % AA	22,78					
34	tara humide 200 % soude 5 % AA	1,18	2,2	4,4	4,3	10,9	0,5
35	tara humide 200 % soude 10 % AA	0,89					
36	tara humide 200 % soude 15 % AA	0,86	4,9	4,5	22,8	32,2	1,09
37	tara humide 200 % soude 100 % AA	10,37					
38	novibond Na non meth. 5 % AA	1,1					
39	tara humide 150 % soude 20 % AA	0,37					
40	mimosa-bretax (50-50) 20 % AA	10,1					
41	châtaignier C-bretax (50-50) 20 % AA	9,1					
42	tara humide 100 % soude 20 % AA	0,29					

Le tableau montre qu'un pourcentage relativement élevé d'acide acrylique non réagi est présent dans les copolymères et que ce pourcentage sera d'autant plus élevé que la proportion d'acide acrylique utilisée dans le copolymère sera importante. Une proportion élevée d'acide acrylique dans les copolymères rend les produits inacceptables du point de vue de l'odeur, de la pollution occasionnée par leur utilisation et de l'efficacité du traitement.

En général, les tannins flavonoïdes donnent un niveau de réaction plus élevé avec l'acide acrylique, suivis par les tannins hydrolysables. Même si en additionnant des petites quantités d'acide acrylique sur les lignosulfonates ceux-ci donnent des taux d'acide acrylique libre plus faibles, les proportions de matière tannante diminuent trop pour considérer ces matériaux

comme étant adaptés au tannage du cuir. Les résidus humides de Tara, même s'ils présentent des pourcentages d'acide acrylique libre très faibles, ne sont pas utilisables pour le tannage du cuir de par la quantité énorme de soude nécessaire à dissoudre ces résidus et leur viscosité (voir tableau IV.15) très élevée qui empêchent la pénétration de l'agent de tannage dans la peau. De plus, leur proportion de matière tannante est extrêmement faible.

IV.2.2.3. Analyse spectrométrique C^{13} RMN des matériaux étudiés :

Les spectres C^{13} RMN de certains copolymères ont été réalisés. (voir figures IV.28 à IV.30).

Figure IV.28. : Spectre du copolymère tannin de mimosa + 15 % acide acrylique

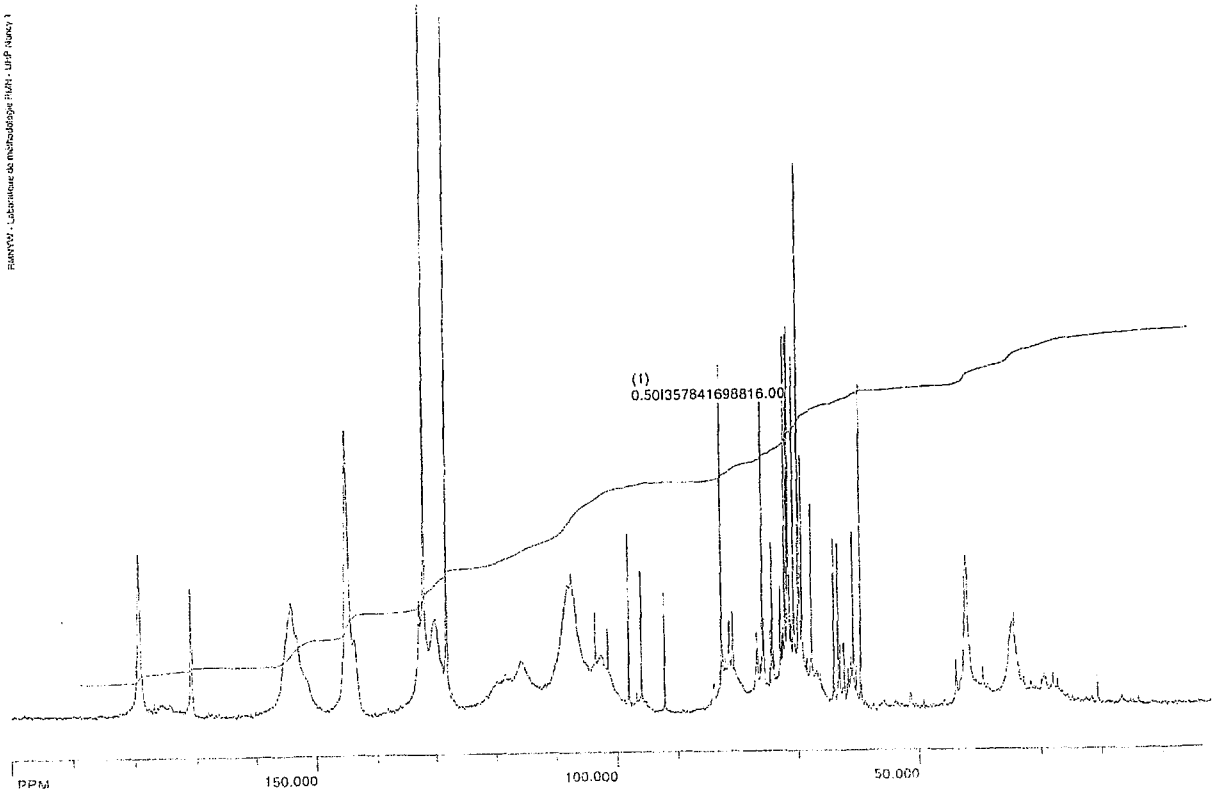
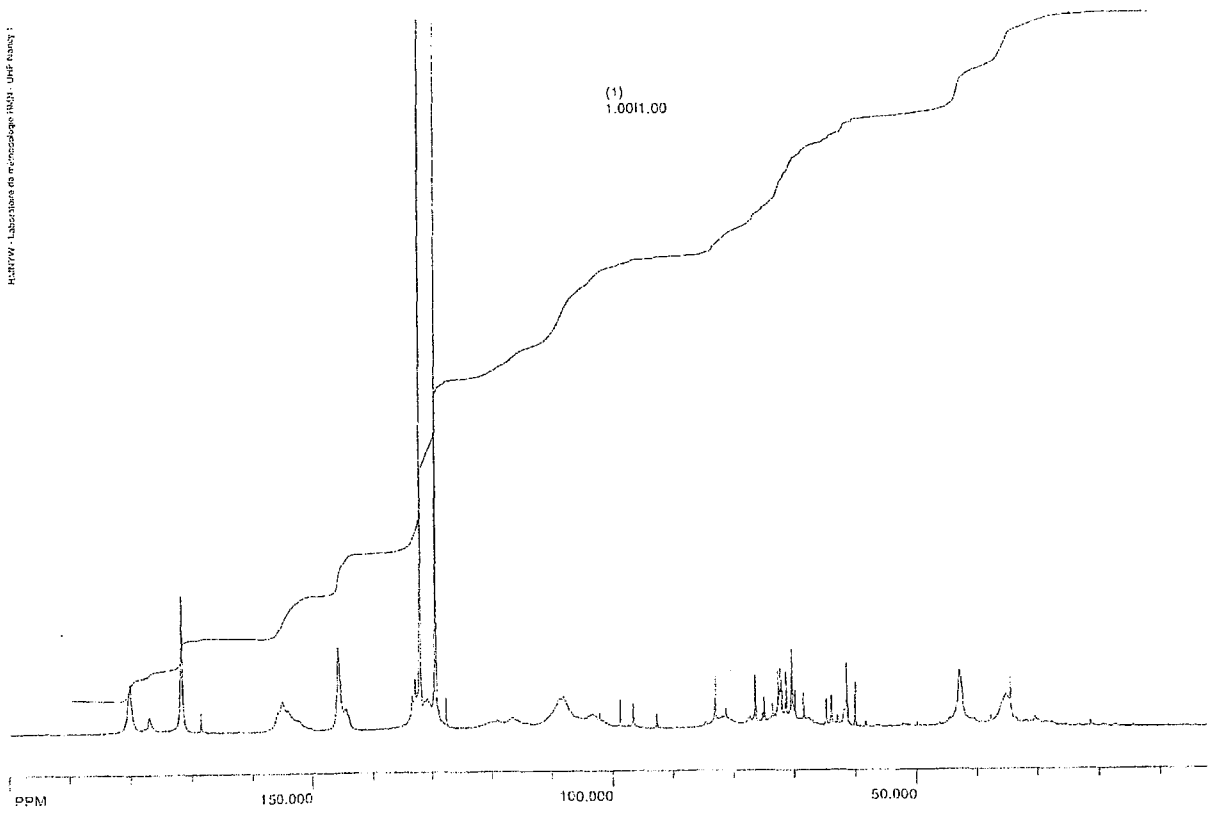


Figure IV.29. : Spectre du copolymère tannin de mimosa + 50 % acide acrylique



Dans le cas du copolymère tannin de mimosa + acide acrylique, les seuls pics intéressants sont ceux à 128 ppm (CH2=) et à 132 ppm (=CH2—) des deux carbones de l'acide acrylique participant à la double liaison C=C de l'acide acrylique en quelque sorte en surimpression sur le spectre généralement obtenu pour le tannin de mimosa seul. De même, les signaux obtenus à 179 ppm (=C-COO $^-$) et à 171 ppm (=C-COOH) appartiennent également à l'acide acrylique. Cette première interprétation a priori correcte, est en fait inexacte : le pic obtenu à 179 ppm est bien le signal du groupe carboxyle de l'acide acrylique =C-COO $^-$ mais le signal à 171 ppm semble davantage être dû à la présence d'acide acrylique estérifié avec le tannin (=C-COOR). L'allure légèrement différente des trois pics entre 60 et 65 ppm semble indiquer que l'estérification de certaines unités comportant la fonction -OH de flavonoïdes sur le carbone en C3 se produit. Il n'est pas possible de voir si une estérification se produit sur les carbohydrates dans l'intervalle entre 60 et 85 ppm du spectre, région assez confuse pour la plupart des tannins flavonoïdes.

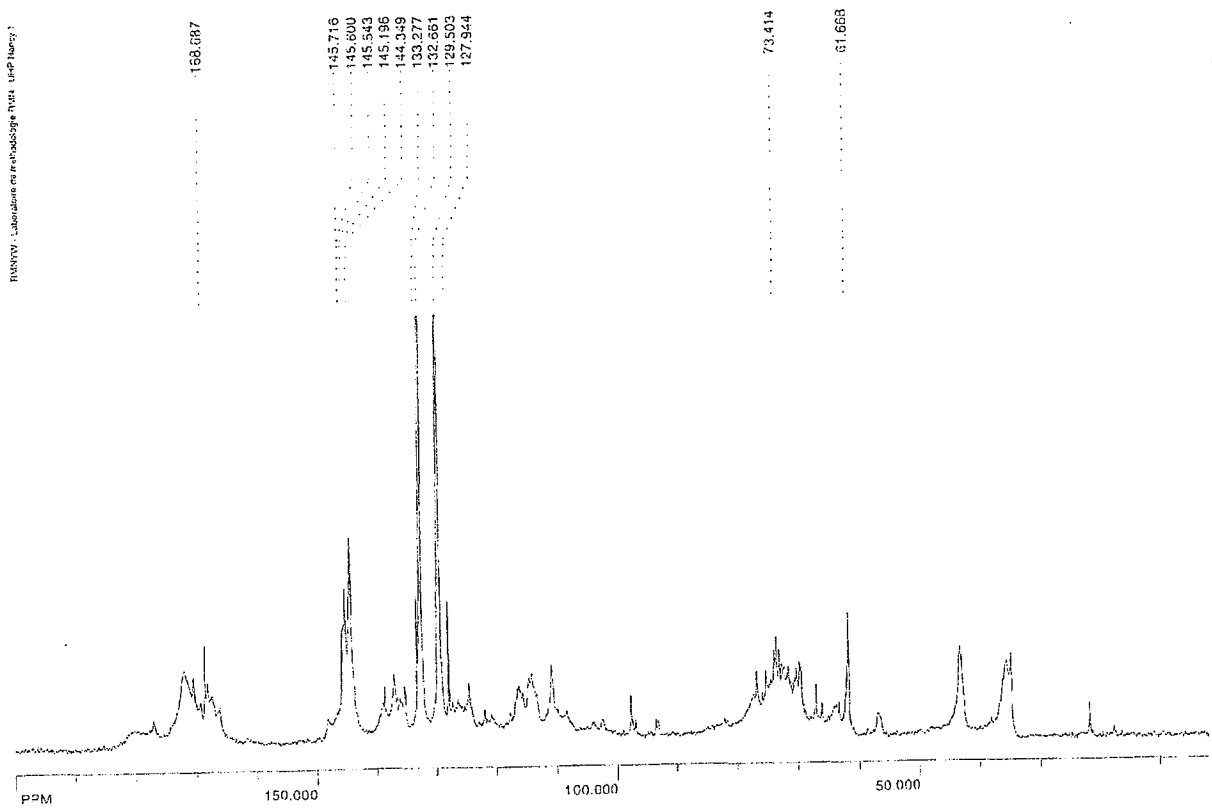
L'intensité totale et l'aire des pics intégrés augmentent lorsque la proportion en acide acrylique augmente dans la réaction, et la proportion relative d'esters issus de l'acide

acrylique en rapport à la proportion d'ions issus de l'acide acrylique augmente avec une quantité croissante d'acide acrylique additionnée pendant la réaction.
Ainsi, l'estérification de l'acide acrylique avec le tannin semble définitivement arriver, avec une portion du tannin lui-même, bien qu'il soit difficile d'affirmer si cela se passe sur la fraction des carbohydrates présente dans le tannin ou non. De plus, le niveau d'estérification augmente lorsque l'on passe d'une addition de 15 à 50 % d'acide acrylique.

Les mêmes résultats sont obtenus dans le cas du tannin de quebracho mais les spectres sont moins précis et peut - être dus au fait que les spectres analysés sont ceux de deux copolymères dont les pourcentages d'acide acrylique sont respectivement de 5 et 15 %, et dont la différence ne permet pas de tirer des conclusions aussi nettes que dans le cas du tannin de mimosa.

Dans le cas du tannin hydrolysable de châtaignier C (voir figure IV.30.), la formation des fonctions ester semblent être totale et pratiquement quantifiable. Ceci peut être en effet déduit des pics aux alentours des 170 ppm. La série de pics dans l'intervalle 165 à 170 ppm appartient à la fonction carboxyle >C=O de l'acide gallique qui constitue le tannin. Les pics dans l'intervalle 171 à 173 ppm sont relatifs à l'estérification du groupe carboxyle de l'acide acrylique. Cette dernière réaction est cependant pratiquement absente dans le cas de l'addition de 5 % d'acide acrylique. Ici, encore une fois, il est difficile de déterminer quel composant du tannin a été estérifié. L'augmentation progressive du pic à 61.6 ppm en accord avec l'augmentation de la proportion d'acide acrylique donne néanmoins une indication plausible sur l'estérification de l'acide acrylique avec certains sucres du tannin. Cependant, on est sûr du fait que l'acide acrylique est estérifié en grande proportion par le tannin de châtaignier et l'acide acrylique réagit apparemment ainsi à une échelle beaucoup plus grande avec le tannin de châtaignier qu'avec les tannins flavonoïdes.

Figure IV.30. : Spectre du copolymère tannin de châtaignier C + 50 % acide acrylique



La seule différence entre les copolymères basés sur l'utilisation de tannin de châtaignier classique C et de tannin de châtaignier CW réside dans le fait que les deux pics dérivés de l'acide acrylique à 128 ppm ($\underline{C}H_2$=) et à 132 ppm (=$\underline{C}$H—) des deux carbones participant à la double liaison de l'acide acrylique ne figurent pas sur le spectre du tannin de châtaignier CW, pour lequel on retrouve à la place un signal à 130 ppm. Ceci et le reste de l'allure du spectre du copolymère utilisant le tannin de châtaignier CW indique qu'on ne distingue d'aucune sorte la présence d'acide acrylique et on en déduit ainsi que l'acide acrylique ne semble pas avoir réagi avec le tannin.

IV.2.2.4. Analyse de la masse moléculaire par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) :

La comparaison des chromatogrammes obtenus dans le cas de l'utilisation de tannin de châtaignier C et de châtaignier CW en copolymérisation avec 15 % d'acide acrylique avec ces mêmes tannins utilisés seuls (voir figures 12 et 13 des Annexes 3E) indique l'existence d'au moins trois nouveaux signaux intenses dans le cas du tannin de châtaignier C copolymérisé avec l'acide acrylique, à savoir pour des temps d'élution de 5.5, 6 et 9 minutes de temps

d'élution et de 6 nouveaux signaux intenses dans le cas du tannin de châtaignier CW copolymérisé avec l'acide acrylique avec des temps d'élution de 5.5, 6, 8, 9, 12 et 13 minutes. Puisque tous ces signaux ne peuvent pas tous correspondre à l'acide acrylique non réagi, qui peut au mieux compter pour deux espèces (dissocié et non dissocié), ces chromatogrammes mettent directement en évidence le fait que l'estérification entre l'acide acrylique et le tannin est effective et que des produits sont formés.

Figure IV.31. : Chromatogramme du copolymère tannin de quebracho + 15 % acide acrylique

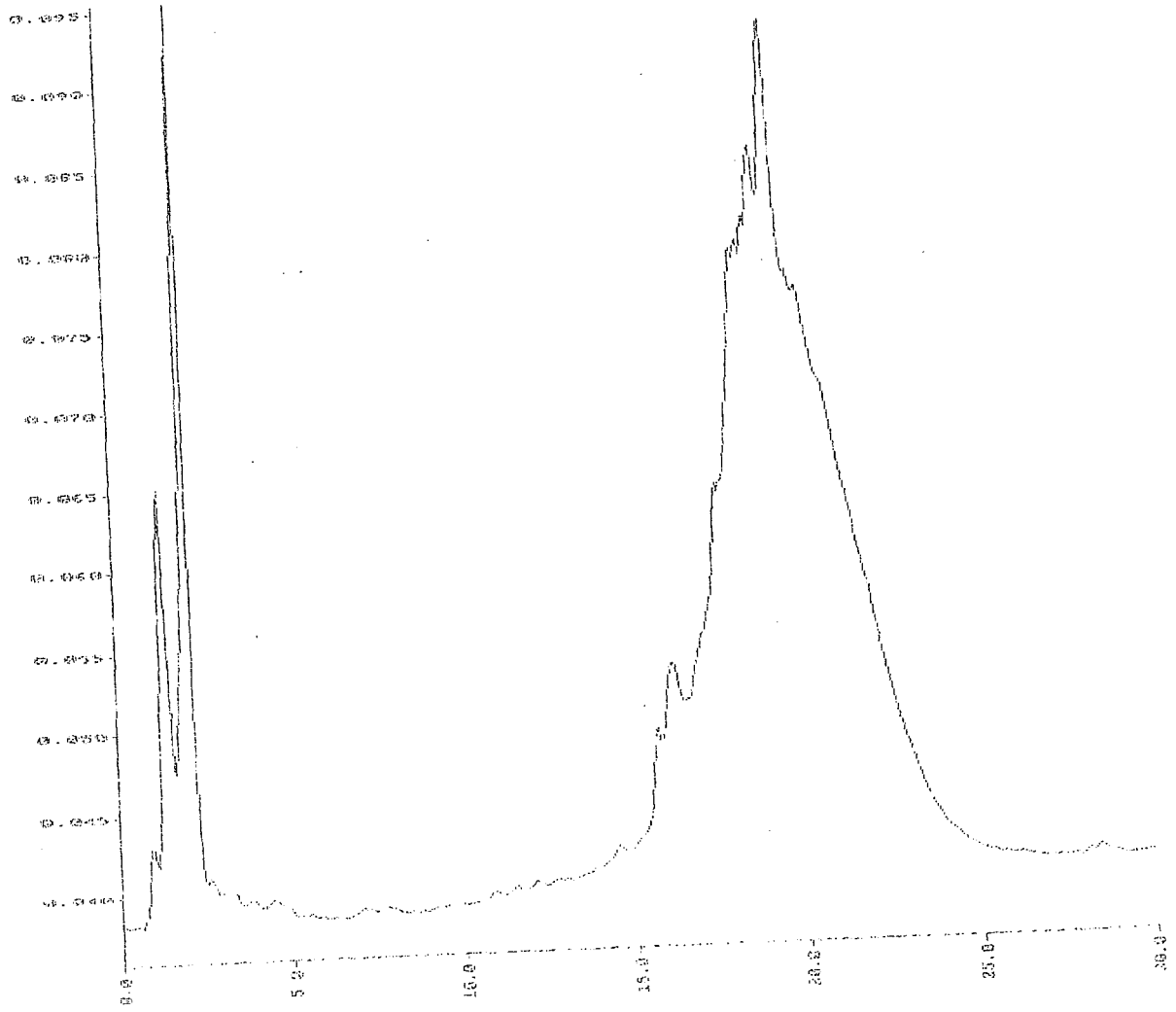
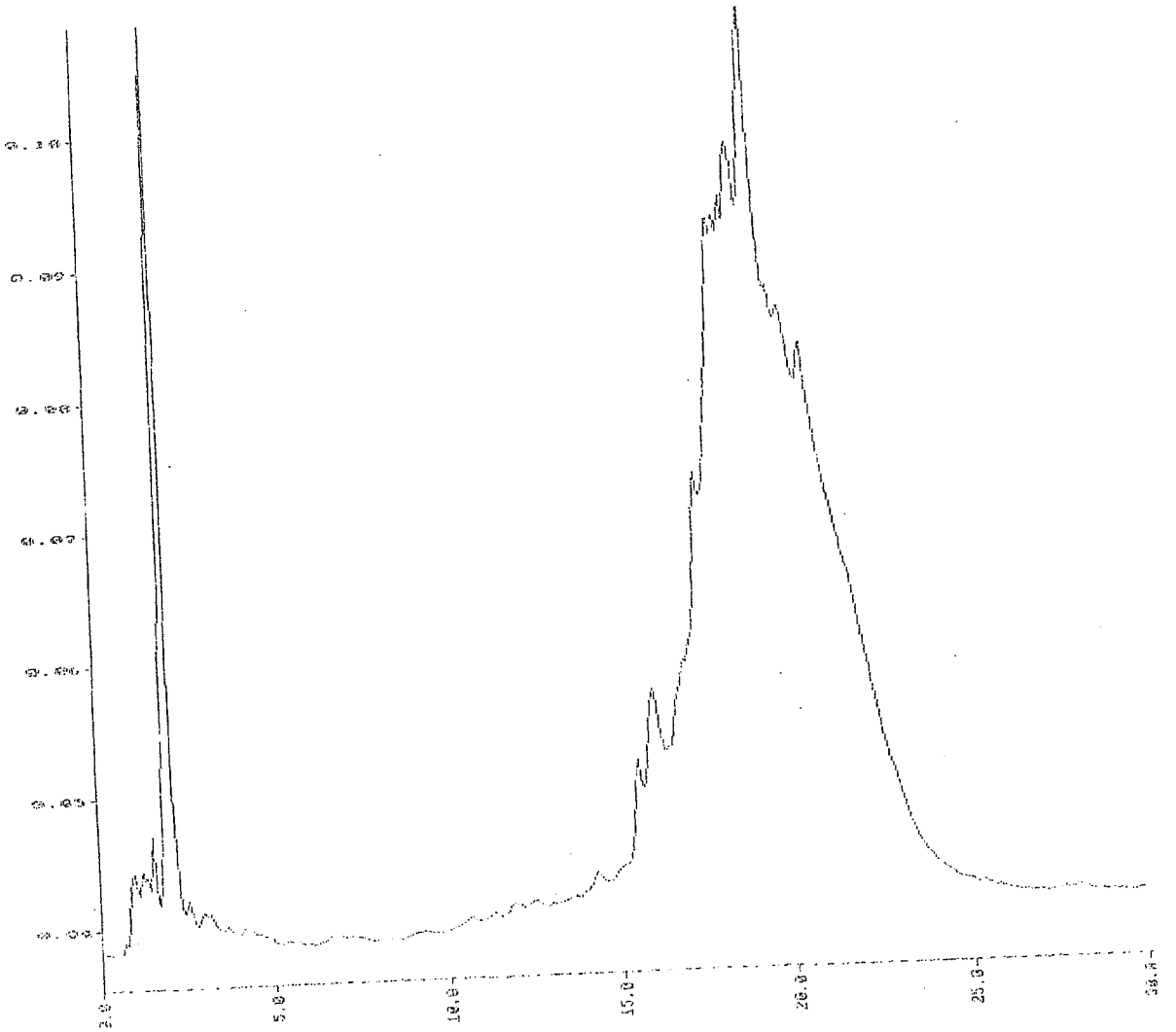


Figure IV.32. : Chromatogramme du tannin de quebracho seul



Les chromatogrammes obtenus pour les copolymères acide acrylique et tannins de mimosa ou de quebracho (voir figures 14 et 15 des annexes 3E) n'indiquent pas clairement de différences avec les chromatogrammes obtenus pour les tannins seuls.

Le pic important obtenu à un temps d'élution de 20 minutes est peut être une superposition des produits dérivés de l'acide acrylique sur le chromatogramme du tannin seul, mais l'importante intensité de ce pic nous amène à conclure que des réactions peuvent se passer entre les deux matériaux même s'il est difficile d'être plus précis (voir figures IV.31. et IV.32.).

IV. 3. Résultats obtenus pour la caractérisation des cuirs expérimentaux :

IV.3.1. Copolymères Tannins - Acide acrylique :

IV.3.1.1. Caractérisation du vieillissement à la lumière, de la résistance à la chaleur et de la température de rétrécissement :

Les copolymères issus du tableau IV.15. dont la caractérisation chimique est la meilleure vis à vis du tannage du cuir ont été sélectionnés en tant qu'agents de tannage pour fabriquer des échantillons de cuir.

Les résultats obtenus en termes de température de rétrécissement, de résistance à la lumière (évaluation subjective), de résistance à la chaleur (évaluation subjective) en fonction du pourcentage d'agent de tannage employé sont présentés dans le tableau IV.17.

Tableau IV.17. : Température de rétrécissement, résistance à la lumière et à la chaleur des cuirs tannés avec les copolymères

agent de tannage	pourcentage (sur la masse de peau humide)	température de rétrécissement (°C)	résistance à la lumière	résistance à la chaleur
tannin châtaignier C seul	30%	62	3	1
châtaignier C 5 % AA	30%	64	3	2
châtaignier C 15 % AA	30%	62	3	1
tannin châtaignier C seul	50%	60	3	2
châtaignier C 5 % AA	50%	62	3	2
châtaignier C 15 % AA	50%	66	3	2
tannin quebracho seul	30%	70	5	5
quebracho 5 % AA	30%	72	5	4
tannin quebracho seul	50%	70	5	5
quebracho 5 % AA	50%	72	5	5
quebracho 15 % AA	50%	72	5	5
tannin châtaignier CW seul	50%	56	3	2
châtaignier CW 5 % AA	50%	64	3	2
châtaignier CW 15 % AA	50%	66	3	2
tannin mimosa seul	50%	68	4	5
mimosa 5 % AA	50%	70	4	4
mimosa 15 % AA	50%	72	4	4
bretax seul	50%	60		
bretax 5 % AA	50%	60		
bretax 15 % AA	50%	60		
tara humide 200 % soude 5 % AA	50%	58		
tara humide 200 % soude 15 % AA	50%	52		

Le vieillissement à la lumière a été également évalué à l'aide d'un spectrocolorimètre qui a permis de définir les différentes composantes colorimétriques dans le système international

CIELab pour 24 et 72 heures d'exposition sous lampe UV. Les résultats sont donnés dans le tableau IV.18 et en Annexes 3F.

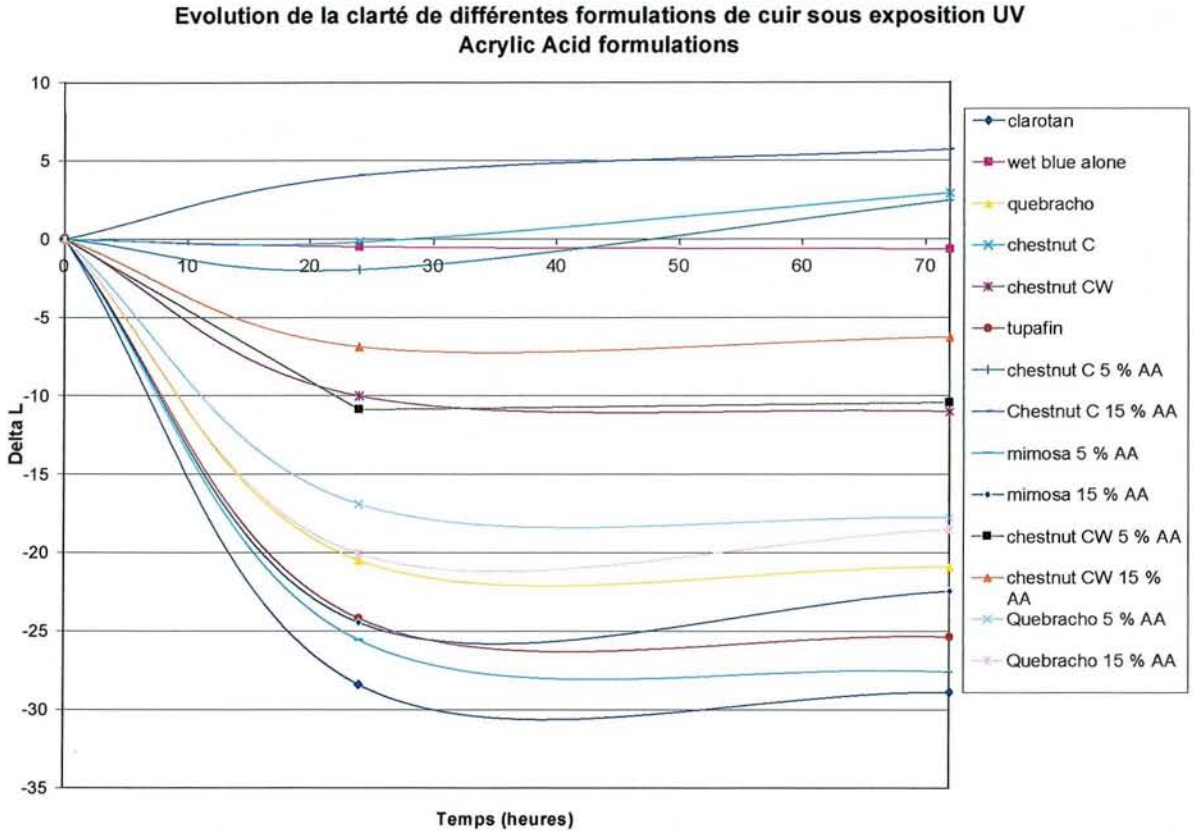
Tableau IV.18. : Expression des variations de L et E pour une irradiation de 24 et 72 heures sous lampe UV

cuir	delta L 24 H	delta L 72 H	delta E 24 H	delta E 72 H
tannin de châtaignier C seul	-0,18	2,93	5,49	6,78
châtaignier C 5 % AA	-1,95	2,46	4,08	4,93
châtaignier C 15 % AA	4,07	5,71	5,23	7,67
tannin de châtaignier CW seul	-9,98	-10,99	13	13,93
châtaignier CW 5 % AA	-10,87	-10,41	13,42	12,63
châtaigner CW 15 % AA	-6,85	-6,25	10,59	11,45
tannin de mimosa seul	-28,39	-28,88	37,48	36,85
mimosa 5 % AA	-25,54	-27,59	32,74	35,18
mimosa 15 % AA	-24,43	-22,44	27,93	26,15
tannin de quebracho seul	-24,16	-25,35	28,35	30,07
quebracho 5 % AA	-16,88	-17,76	21,62	21,06
quebracho 15 % AA	-20,03	-18,5	25,94	22,87
Wet Blue	-0,47	-0,64	1,24	1,8

Les paramètres C et h présentés en Annexes 3F ont rapport à la tendance de la couleur du cuir à devenir plus rouge, jaune, bleu ou vert. Mais le paramètre présentant le plus grand intérêt est le paramètre L qui est une mesure directe de la clarté et de la luminosité du cuir. Il a donc été intéressant de suivre l'évolution de L en fonction de l'exposition de l'échantillon de cuir à la lumière UV pour une période donnée, directement liée à la tenue au vieillissement à la lumière des différents cuirs fabriqués et ainsi d'évaluer l'efficacité du copolymère avec lequel le cuir a été traité. ΔL donne l'écart de la valeur L entre la mesure à t=0 avant irradiation et la mesure à t=24 heures ou t=72 heures sous irradiation UV. Cette variation de ΔL est portée sur la figure IV.33. en fonction du temps d'exposition.

Il est primordial de souligner que cette représentation de l'écart de clarté en fonction du temps d'exposition UV basée sur trois points n'a d'intérêt que par l'allure de la courbe que l'on obtient et les distinctions que l'on peut noter entre les différents agents de tannage, distinctions plus facilement identifiables par lecture graphique que par recherche de valeurs dans un tableau. Ceci est valable pour toutes les courbes du même genre.

Figure IV.33. : Allure de l'évolution de l'écart de clarté en fonction du temps d'exposition UV



Les valeurs négatives de ΔL indique un assombrissement de la couleur du cuir et les valeurs positives un éclaircissement. Les différents cuirs traités avec les copolymères ont été comparés à la peau pré - tannée au chrome (5 % chrome sur la masse de peau) appelée Wet Blue laissée sécher utilisée ici comme contrôle car sa stabilité à la lumière est excellente.

Cependant, trois autres matériaux présentent une très bonne stabilité à la lumière : le cuir traité par l'extrait de tannin de châtaignier C seul, suivi de près par le copolymère châtaignier C + 5 % d'acide acrylique. Le comportement du cuir traité par le tannin de châtaignier C + 15 % d'acide acrylique est particulièrement intéressant puisque sa couleur s'éclaircit légèrement immédiatement après fabrication puis se stabilise après 24 heures d'exposition à la lumière.

Les résultats sont très surprenants puisque d'une manière générale les tannins végétaux ont toujours la propriété de s'assombrir tout particulièrement sous exposition UV par la formation des groupes de type quinone, molécules très colorées, à partir des portions phénoliques du tannin. C'est donc la structure même du tannin qui cause l'assombrissement. Le tannin de châtaignier est un des tannins les plus stables à la lumière et le fait que sa copolymérisation

avec 15 % d'acide acrylique rende le cuir traité plus clair sous irradiation signifie que l'on a réussi à équilibrer ou même stopper la formation des quinones sur la structure phénolique du tannin, ce qui est une découverte très intéressante. On peut noter que cet effet positif sur le vieillissement à la lumière de la couleur du cuir n'est visible que pour le tannin de châtaignier C. Les résultats obtenus pour les cuirs traités avec le tannin de châtaignier CW, et différents pourcentages d'acide acrylique sont déjà nettement plus éloignés. Encore une fois, dans ce cas, un pourcentage plus élevé d'acide acrylique conduit à une meilleure résistance de la couleur à la lumière. Tous les autres cuirs fabriqués avec d'autres tannins présentent un assombrissement et la présence d'acide acrylique ne permet pas d'améliorer suffisamment la situation.

A la fin du traitement, à l'état encore humide du cuir, la température de rétrécissement de chaque échantillon de cuir a été déterminée. Plus la valeur de la température de rétrécissement est élevée, meilleur est le cuir et plus efficaces sont l'agent de tannage et le procédé de tannage. Dans ce sens, l'usage du chrome est difficile à éliminer dans le processus de tannage principalement car il confère au cuir traité une température de rétrécissement très élevée, qui est notre référence, et permet de produire un cuir très stable. Les résistances à la chaleur et à la lumière peuvent également être déterminées par des méthodes plus simples, employées dans l'industrie du cuir, mais qui restent très subjectives et nécessitent beaucoup d'expérience mais qui permettent aux « gens » du métier d'avoir immédiatement une appréciation de l'échantillon de cuir fabriqué. D'après cette approche, la résistance à la chaleur peut également être déterminée en maintenant un échantillon de cuir fixé à haute température pendant plusieurs heures. Dans notre cas, notre partenaire européen a effectué ce test à 100°C pendant 144 heures. La résistance à la lumière a également été testée d'une manière différente de ce qui a été fait précédemment, mais en maintenant les échantillons de cuir sous une lumière intense et d'évaluer à l'œil la variation obtenue après 4 et 24 heures d'exposition. Même si cela semble être une méthode complètement subjective, dépendant de la vision de la personne qui effectue les essais, elle reste néanmoins intéressante puisque l'œil reste un outil de mesure et d'appréciation très précis.
Les résultats sont classés sur une échelle arbitraire de 1 à 5 (voir tableau IV.17.), avec :

1 = très résistant
2 = résistant
3 = moyennement résistant
4 = peu résistant
5 = très peu résistant

Les résultats obtenus dans le tableau IV.17. montrent qu'il n'y a pas de réelle amélioration de résistance à la lumière ou à la chaleur et la plupart du temps pas d'amélioration du tout avec l'utilisation des copolymères à base d'acide acrylique. Les cuirs produits avec l'acide acrylique donnent un aspect plus terne de la couleur. La température de rétrécissement ne semble pas varier énormément sauf dans le cas du tannin de châtaignier CW dont la copolymérisation avec l'acide acrylique permet d'augmenter la température de rétrécissement de 56°C à 66°C, ce qui dans tous les cas reste insuffisant.

Finalement, on peut affirmer que, en ce qui concerne la température de rétrécissement, la résistance à la lumière et à la chaleur, la copolymérisation avec l'acide acrylique n'apporte pas d'amélioration flagrante par rapport au tannage avec les matériaux naturels seuls, sauf dans le cas de l'utilisation des tannins de châtaignier C et CW mais pour lesquels les résultats restent insuffisants.

IV.3.1.2. Analyse RPE :

Les résultats obtenus pour les échantillons examinés sont présentés dans les tableaux IV.19. et IV.20.

Le traitement des données a été réalisé à l'aide du logiciel Origin pour le calcul de :

$$Y = Y_0 + A_1 e^{(-(X-X_0)/t_1)} \quad \textbf{(1)}$$

Tableau IV.19. : Analyse RPE des cuirs tannés en deux étapes (deux bains différents), série 1 à 18

	Désignation	Chi^2	X_0	Y_0	A_1	$t_1 = \tau$ (min^{-1})
1	**Châtaignier C + 20% AA (tannage direct)**	0.00847	0	1.107	-0.955+/-0.070	8.90+/-1.30
2	**Mimosa + 20% AA (tannage direct)**	0.01973	0	1.613	-1.373+/-0.114	12.72+/-1.90
3	**Quebracho + 20% AA (tannage direct)**	0.0221	0	1.681	-1.405+/-0.110	10.82+/-1.67
4	**Bretax + 20% AA (tannage direct)**	0.03671	0	2.640	-2.467+/-0.176	12.71+/-1.92
5	**Châtaignier C + 5% AA (tannage direct)**	0.01133	0	1.387	-1.182+/-0.075	13.18+/-1.71
6	**Mimosa + 15% AA (tannage direct)**	0.00495	0	0.914	-0.808+/-0.060	10.37+/-1.37
7	**Mimosa + 15% AA (retannage Wet Blue)**	/	/	/	/	/

8	**Quebracho + 15% AA (tannage direct)**	0.01023	0	1.161	-0.978+/-0.077	8.37+/-1.35
9	**Quebracho + 15% AA (retannage Wet Blue)**	/	/	/	/	/
10	**Châtaignier CW + 15%AA (tannage direct)**	0.00248	0	1.000	-0.92+/-0.04	12.23+/-0.96
11	**Châtaignier CW + 15%AA (retannage Wet Blue)**	/	/	/	/	/
12	**Châtaignier C + 15% AA (tannage direct)**	0.00309	0	0.826	-0.725+/-0.042	9.56+/-1.10
13	**Châtaignier C + 15% AA (retannage Wet Blue)**	/	/	/	/	/

Chi^2 est une valeur statistique de conformité, moyenne pondérée d'écarts quadratiques entre les valeurs expérimentales et les valeurs modélisées. Plus Chi^2 sera petit, plus fidèle sera la modélisation à la réalité.

La constante de temps prend une valeur de l'ordre de 12 min^{-1} pour la majorité des cas ci dessus.
Valeur mini 8.37 pour quebracho + 15% AA
Valeur maxi 13.18 pour châtaignier C + 5% AA

Dans le tableau IV.19. sont présentés les résultats relatifs à l'équation précédente pour les cuirs tannés dans deux bains successifs (méthode à deux bains, voir paragraphe III.2.), à savoir l'acide acrylique suivi de tannin végétal. Ce système de traitement a été abandonné par la suite en faveur d'un traitement plus efficace en une seule étape (méthode en un seul bain, voir paragraphe III.2.). La valeur de la constante de temps τ permet la comparaison de l'efficacité des copolymères vis à vis de leur stabilité à la formation des radicaux et vis à vis de leur utilisation dans le tannage du cuir et de la résistance du cuir produit face à la formation de radicaux induits par l'exposition à la lumière. Ceci pourrait être alors utilisé comme un indice du vieillissement à la lumière pour un matériau, mesuré directement au niveau moléculaire, mesure plus significative que celle obtenue par des méthodes colorimétriques de perception chromatique par l'œil. Dans ce tableau, seules les expériences de tannages effectuées directement sur les peaux juste salées permettent d'effecteur des mesures, puisque les expériences de retannage sur des peaux de type Wet Blue (prétannées au chrome) donnent des résultats totalement faussés par l'influence paramagnétique due à la présence de chrome. Dans le tannage en un seul bain (voir tableau IV.20.), des tendances intéressantes se dégagent. Dans le cas des tannins polyflavonoïdes de mimosa et quebracho, plus la proportion en acide

acrylique est élevée, plus la valeur de τ est grande, et plus lente est la formation des radicaux. Des études précédentes [*Noferi et al., 1997*] ont montré qu'une mesure de la capacité antioxydante et stabilisante du tannin dépend de son aptitude à former des radicaux soit par réaction de transfert soit par irradiation. Cependant, le comportement du cuir traité par le tannin ne semble pas présenter la même tendance que celle obtenue pour l'extrait de tannin seul [*Noferi et al., 1997*]. Le tannin de mimosa donne, pour différentes quantités d'acide acrylique mises en œuvre, une valeur plus élevée de la constante τ, ce qui conduit à une stabilisation et une absorption plus lentes des radicaux formés par irradiation. Ceci va à l'encontre des résultats obtenus en vieillissement à la lumière et ceci malgré la capacité reconnue des différents tannins polyflavonoïdes à piéger les radicaux. L'extrait de tannin de quebracho présente exactement la même tendance que l'extrait de tannin de mimosa mais avec une différence systématique constante, le quebracho étant sensiblement moins efficace que le mimosa. Cela a déjà été remarqué dans le cas du tannin seul [*Noferi et al., 1997*]. On peut penser que cette petite différence constatée entre le cuir traité au tannin de mimosa et de quebracho peut même être due à une quantité plus grande de tannin utilisée pour un des échantillons de cuir (pour une masse de peau plus grande). Mais ce n'est pas le cas puisque des résultats obtenus par d'autres techniques sur les tannins seuls indiquent que la différence constatée est bien réelle. L'augmentation de la proportion d'acide acrylique pour les deux tannins flavonoïdes n'augmente pas la capacité du cuir à stabiliser et absorber plus vite les radicaux, et en ce sens contribue au vieillissement du cuir par la lumière. Il doit être rappelé que la proportion relative de tannin est moindre lorsque l'on augmente la proportion d'acide acrylique et à charge polymère fixée pour le tannin, l'effet opposé devrait se produire, à savoir une capacité d'augmentation radicalaire ce qui n'est pas le cas.

Dans le cas des extraits de tannin standard de châtaignier C, un ellagitannin de type hydrolysable, la tendance est opposée à celle obtenue pour les flavonoïdes. Plus la proportion en acide acrylique est élevée, plus la valeur de τ est faible, donc plus la formation et l'absorption des radicaux est rapide. Cette tendance pourrait sembler plus logique que celle observée pour les flavonoïdes mais cette dernière est également bien établie (voir tableau IV.19.).

Il est évident à la lecture de ce qui vient d'être dit que la variabilité des résultats observés peut aussi bien résider dans le manque de précision et de reproductibilité du traitement du cuir dans le cas du tannage à deux bains utilisé ici. Aussi dans le tableau IV.20. sont reportés les résultats pour des cuirs produits par un seul bain de tannage, à savoir par co-condensation

tannins / acide acrylique. Les tendances sont ici beaucoup plus claires et beaucoup plus précises comme on pourrait l'attendre de la simplification de la procédure. Les tendances générales observées d'après le tableau IV.20. sont en effet similaires pour les deux tannins de châtaignier hydrolysables et tannins de type flavonoïde. En général, plus la proportion d'acide acrylique est élevée, dans les limites imposées dans cette étude (0% - 20%), plus la valeur de τ est élevée, ceci étant vérifié pour les extraits de tannins de châtaignier C, CW, mimosa et quebracho. En diminuant la quantité de matériel utilisé pour le traitement de la peau, la valeur de τ diminue également, excepté peut-être dans le cas du tannin de châtaignier CW pour lequel les résultats semblent indiquer que c'est le tannin lui-même qui est capable d'absorber et de stabiliser les radicaux libres formés.

Tableau IV.20. : Analyse RPE des cuirs tannés en une étape unique (un seul bain)

	Désignation	Chi^2	X_0	Y_0	A_1	$t_1 = \tau$ (min^{-1})
M	**Châtaignier C (tannage direct)**	0.01622	0	1.391	-1.174+/-0.101	7.09+/-1.25
W	**Echantillon 1 : Châtaignier C + 5% AA (tannage direct)**	0..00821	0	0.98	-0.83+/-0.07	8.05+/-1.37
H	**Echantillon 3 : Châtaignier C+ 15% AA (tannage direct)**	0.00816	0	1.19	-1.02+/-0.07	11.74+/-1.50
L	**Echantillon 3 : Châtaignier C+ 15% AA (retannage)**	0.00479	0	0.72	-0.61+/-0.06	5.58+/-1.14
R	**Châtaignier CW (tannage direct)**	0.00059	0	0.425	-0.389+/-0.019	7.12+/-0.73
P	**Ech. 13 : Châtaignier CW + 5% AA (tannage direct)**	0.00743	0	0.88	-0.73+/-0.07	7.41+/-1.41
A	**Echantillon 15 : Châtaignier CW+15% AA (retannage)**	0.02603	0	1.946	-1.64+/-0.12	11.24+/-1.62
K	**Quebracho (Tupafin) (tannage direct)**	0.01772	0	1.513	-1.263+/-0.099	9.54+/-1.51
G	**Echantillon 7 : Quebracho + 5% AA (tannage direct)**	0.01619	0	1.81	-1.59+/-0.10	8.74+/-1.07
O	**Echantillon 9 : Quebracho + 15% AA (tannage direct)**	0.0199	0	1.74	-1.52+/-0.12	10.82+/-1.48
N	**Echantillon 7 : Quebracho + 5% AA (tannage direct)**	0.00408	0	0.923	-0.865+/-0.060	6.10+/-0.77
B	**Mimosa (Clarotan) (tannage direct)**	0.04306	0	3.126	-2.836+/-0.180	11.40+/-1.22
D	**Echantillon 18 : Mimosa + 5% AA (tannage direct)**	0.0422	0	3.337	-3.011+/-0.169	13.40+/-1.32
C	**Echantillon 20 : Mimosa + 15% AA (tannage direct)**	0.01455	0	1.629	-1.424+/-0.086	12.38+/-1.51

Chi^2 est une valeur statistique de conformité, moyenne pondérée d'écarts quadratiques entre les valeurs expérimentales et les valeurs modélisées. Plus Chi^2 sera petit, plus fidèle sera la modélisation à la réalité.

Les valeurs des constantes de temps sont plutôt inférieures à ce que l'on obtenait avec un procédé de tannage en deux bains avec une moyenne plus proche de 9-10 que de $12min^{-1}$, ce qui signifie une formation plus rapides des radicaux stables dans le cas du tannage à un seul bain.

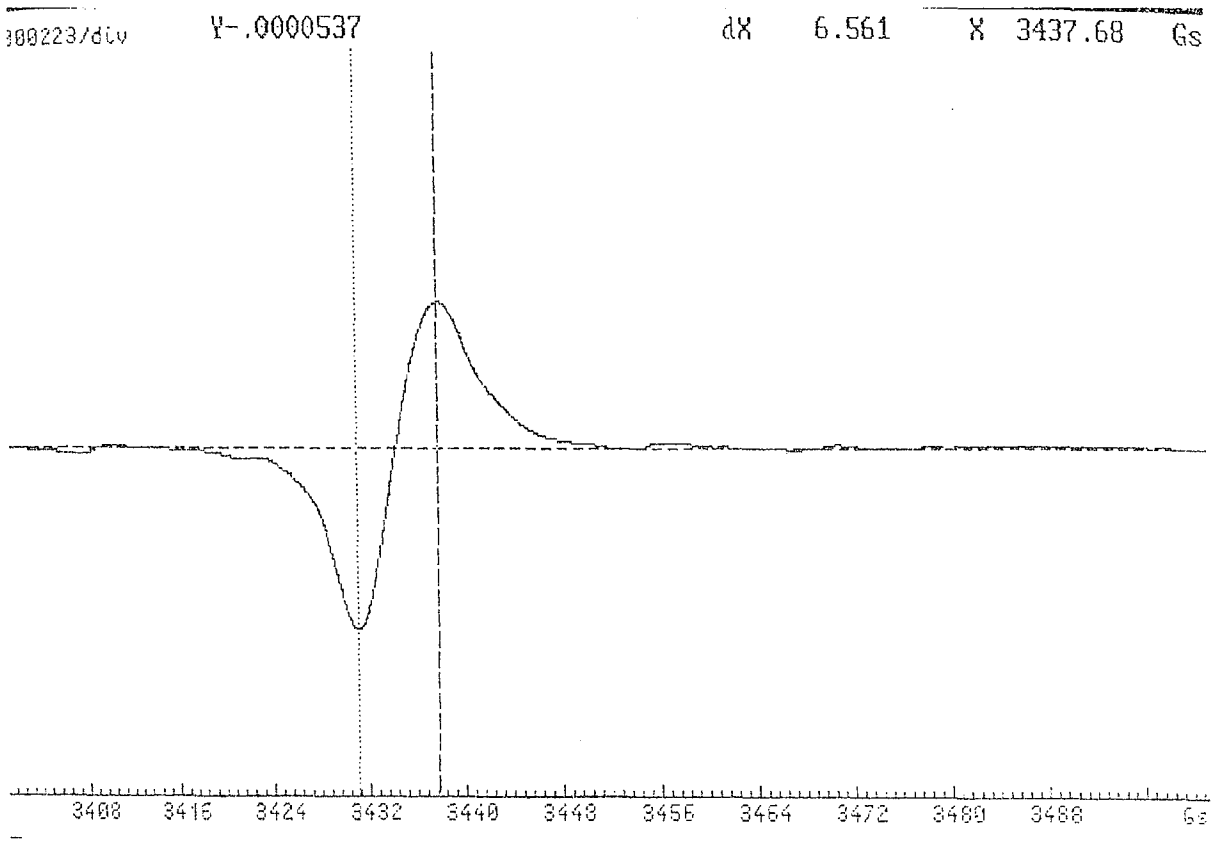
Valeur mini 5.58 min^{-1} sur Châtaignier C+ 15% AA (retannage)
Valeur maxi 13.40 min^{-1} sur Mimosa + 5% AA (tannage direct) (facteur préexponenetiel maxi également dans ce cas)

Pour mieux illustrer l'interprétation et l'apparence de spectres RPE obtenus pour les échantillons de cuir, on étudie trois cas différents.

Echantillon 1 : Châtaignier + 20% acide acrylique
Echantillon 2 : Mimosa + 20% acide acrylique
Echantillon 3 : Quebracho + 20% acide acrylique

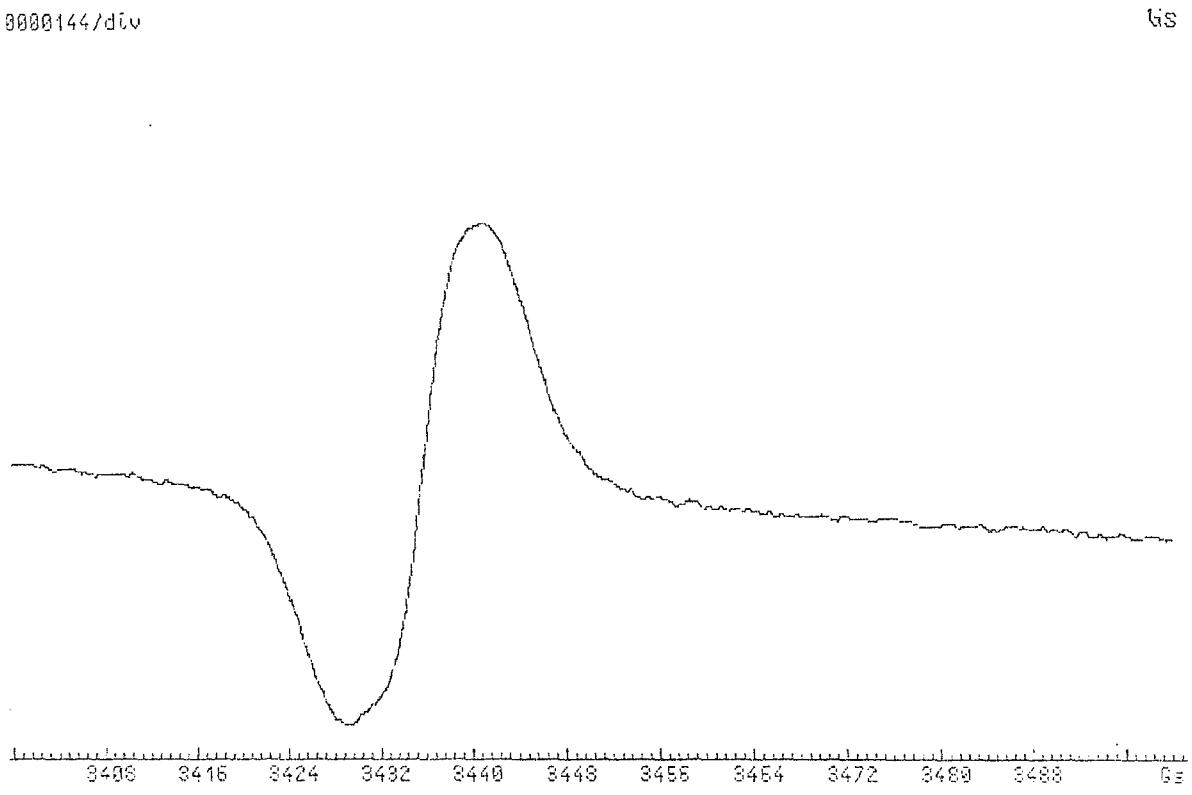
- **Echantillon 1** : un signal unique de type gaussien est obtenu avec une largeur de 6.7. Ce signal est symétrique et ne fournit aucune indication sur la structure. G ~ 2.0058. Il n'y a pas de changement dans la forme ni dans le déplacement pendant l'irradiation (Figure IV.34.).

Figure IV.34. : Spectre RPE de l'échantillon 1 (châtaignier C + 20 % acide acrylique) après une heure d'irradiation



- **Echantillon 2** : Le signal obtenu est plus complexe que celui représentant l'échantillon 1, ici aussi de type gaussien et de largeur 11.2. Ce signal semble résulter de plusieurs absorptions liées à la formation de radicaux phénoxyles sur différents sites moléculaires. Les deux pics des anions de type radicalaire caractéristiques des radicaux flavonoïdes et appartenant aux noyaux A et B sont bien identifiés. L'étude n'étant pas basée sur un extrait de tannin pur mais sur l'analyse du cuir produit à partir du tannin, il n'est pas possible de définir plus précisément la structure. Le signal est ici asymétrique. G ~ 2.005. La forme du signal ne change pas dans le temps comme conséquence de l'irradiation (Figure IV.35.).

Figure IV.35. : Spectre RPE de l'échantillon 2 (mimosa + 20 % acide acrylique) après une heure d'irradiation



- **Echantillon 3** : Le signal est asymétrique de type gaussien de largeur 8. G ~2.0045. Contrairement à l'échantillon 2, on ne peut déduire aucune indication de structure ici malgré le fait que ce soit également un tannin flavonoïde, indiquant que l'observation de la structure de l'échantillon 2 est un fait rare et dû au hasard pour le cuir séché (dont le tannin ne constitue qu'une part infime). L'allure du signal ne change pas dans le temps en conséquence de l'irradiation.

De l'étude des différents échantillons ci-dessus, on en déduit que l'irradiation des échantillons de cuir ne change pas la nature du signal, à savoir que les espèces radicalaires formées sont du même type et de même nature que celles présentes avant irradiation. Dans les trois cas étudiés précédemment, le signal RPE est très stable. 3 heures après une période d'irradiation d'une heure, la diminution relative de la concentration en radicaux, et par conséquent l'intensité du signal RPE, diminue respectivement de 25%, 30% et 19% pour les échantillons 3, 2 et 1 dans cet ordre. La conclusion évidente qui en découle est que l'irradiation UV du cuir ne change pas le type de radicaux présents mais augmente seulement la quantité de radicaux formés.

Pour une irradiation supérieure à une heure avec un flux moyen de photon de 15 mW/cm^2 à une longueur d'onde de 360 nm (lampe au xénon), les résultats obtenus pour les échantillons de cuir 1, 2 et 3 d'après l'équation (1) sont présentés dans les tableaux IV.21 et IV.22.
Le résultat du modèle qui a été obtenu pour ces trois exemples initiaux de cuir est présenté dans le tableau IV.22.

Tableau IV.21. : Exemples des résultats de cinétique et de taux de réaction obtenus en analyse RPE sur les trois échantillons de cuir

Echantillon de cuir	**t (minutes)**	**I(t)**	**$(I(t) - I_0) / I_0$**
1	0	959	0
1	7	1115	0.16
1	15	1180	0.23
1	40	1178	0.23
1	60	1182	0.23
2	0	355	0
2	5	960	1.7
2	10	1104	2.11
2	16	1224	2.45
2	45	1368	2.85
2	60	1530	3.31
3	0	296	0
3	16	3790	11.8
3	20	3821	11.9
3	30	3934	12.5
3	45	4102	12.8
3	60	4215	13.4

Tableau IV.22. : Exemples des résultats de cinétique et de taux de réaction obtenus en analyse RPE sur les trois échantillons de cuir

	Echantillon 1	**Echantillon 2**	**Echantillon 3**
$\mathbf{I_0}$	959	355	296
$\mathbf{I_\infty - I_0}$	223	1013	3919
$\mathbf{I_\infty}$ **(modèle)**	1182	1368	4215
τ **(minutes)**	6.36	6.77	8.1

Les valeurs de la constante de temps sont du même ordre de grandeur, les cinétiques de formation des radicaux sont très rapides et pratiquement identiques pour les trois échantillons. Cependant, les valeurs de I_0 sont très différentes pour les trois cas avec 1 >> 2 > 3. Cette tendance inversée est notable pour I∞ où 3 >> 2 > 1.

En se basant sur les valeurs de constante de temps, il est possible de calculer le taux initial de réaction de formation des radicaux (pente à l'origine). A partir de l'équation (1) au début de ce paragraphe, on en déduit la relation

$$(dI_t / dt)_{t=0} \rightarrow (I_\infty - I_0)/\tau \qquad (2)$$

Le taux de formation radicalaire initial pour les trois cas étudiés est alors

Echantillon 1 = 35.1 u.a./minute
Echantillon 2 = 149.6 u.a./minute
Echantillon 3 = 483.8 u.a./minute

Par conséquent, plus la valeur de I_0 est faible, plus le taux de formation des radicaux est élevé.

Globalement, contrairement aux résultats établis dans le cas de l'étude des tannins seuls [*Noferi et al., 1997*], il nous est impossible d'établir une corrélation entre la résistance au vieillissement à la lumière des cuirs et les résultats obtenus en RPE, notamment par la détermination de la constante τ .

IV.3.1.3. Analyse thermomécanique (TMA) des cuirs expérimentaux et méthode alternative de corrélation avec les températures de rétrécissement des cuirs :

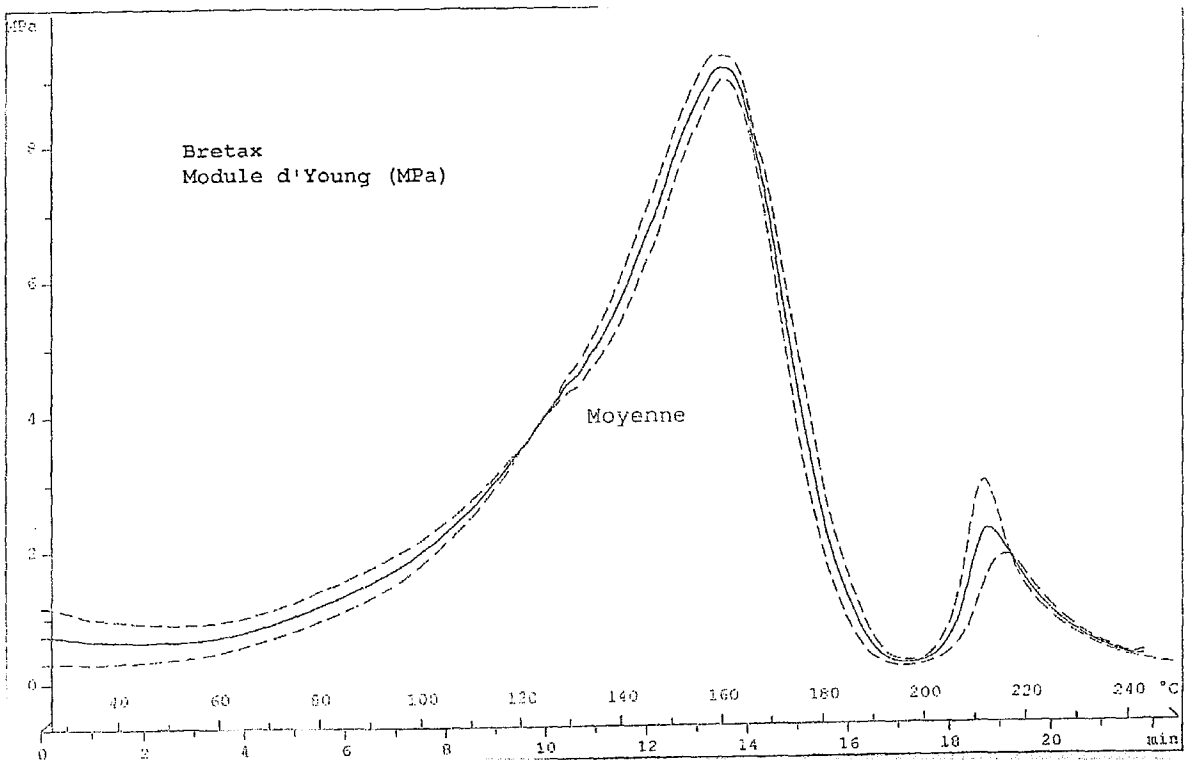
IV.3.1.3.1. Introduction :

L'analyse thermodynamique en traction a été menée pour plusieurs échantillons de cuir. Le but de cette analyse était de vérifier s'il était possible d'établir une relation mathématique entre les paramètres obtenus en TMA et la température de rétrécissement. Cette approche a été choisie et explorée avec l'optique principale de développer des méthodes inédites et plus explicatives des paramètres fondamentaux intervenant dans la fabrication du cuir. Les résultats très limités, et même décourageants obtenus dans le cas des copolymères acide acrylique – tannins restreignent cette approche ici. Il est néanmoins important de discuter les quelques résultats obtenus pour les cuirs élaborés à partir de tannins purs, de déchets lignocellulosiques de type lignosulfonate (Bretax) et de copolymères tannins-acide acrylique.

IV.3.1.3.2. Résultats obtenus pour les cuirs tannés avec les contrôles :

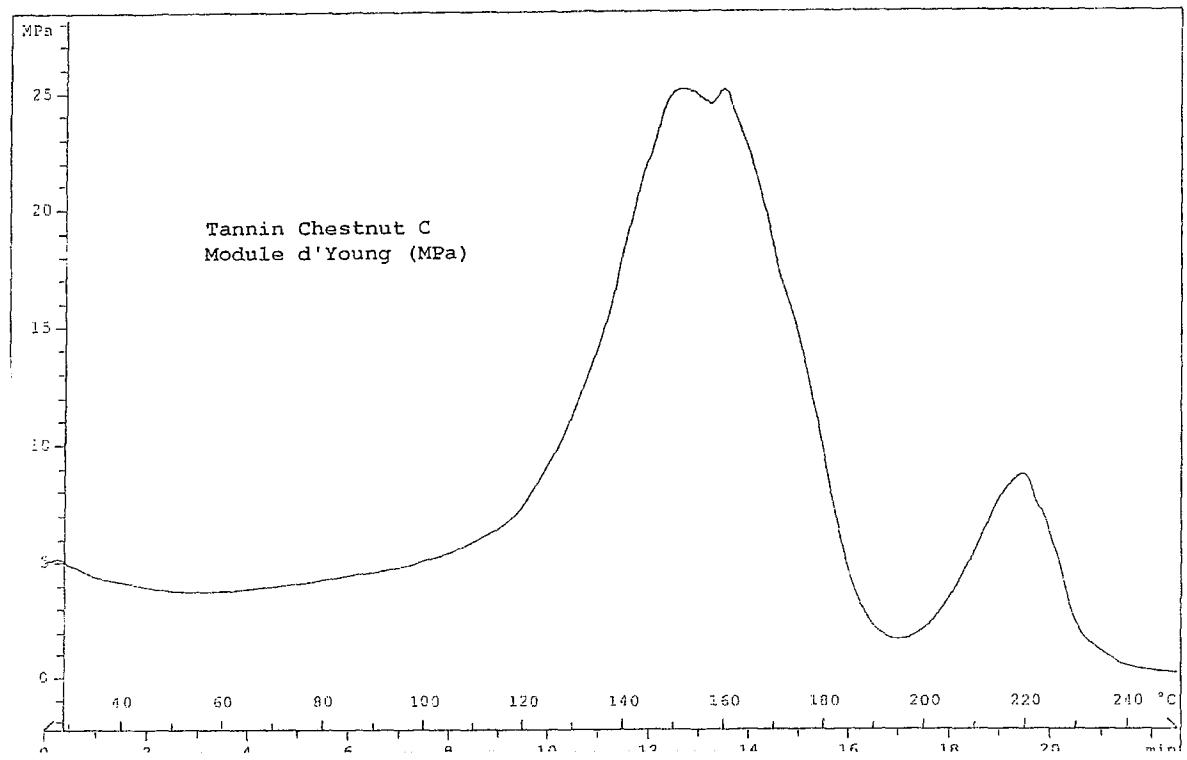
Les thermogrammes représentant le module d'Young (MOE) en traction en fonction de la température pour un gradient de température constant de 10°C/minute sont présentés dans les figures IV.36. à IV.40 et en figure 26 (Annexes 3G). Ceux relatifs aux matériaux végétaux purs comportent deux pics suivis d'un troisième pic à une température beaucoup plus élevée. Dans le cas du bretax (lignosulfonate), les deux pics sont pratiquement superposés (seul un épaulement permet d'affirmer la présence des deux pics) (figure IV.36.).

Figure IV.36. : Courbe issue d'un spectre TMA d'un cuir tanné à l'aide d'un lignosulfonate (Bretax) seul (contôle)



Le tannin de châtaignier standard C montre deux pics très proches l'un de l'autre (130 et 155°C).

Figure IV.37. : Courbe issue d'un spectre TMA d'un cuir tanné par le tannin de châtaignier C seul (contrôle)



Alors que les tannins flavonoïdes, mimosa et quebracho, présentent deux pics bien distincts l'un de l'autre.

Figure IV.38. : Courbe issue d'un spectre TMA d'un cuir tanné par le tannin de quebracho seul (contrôle)

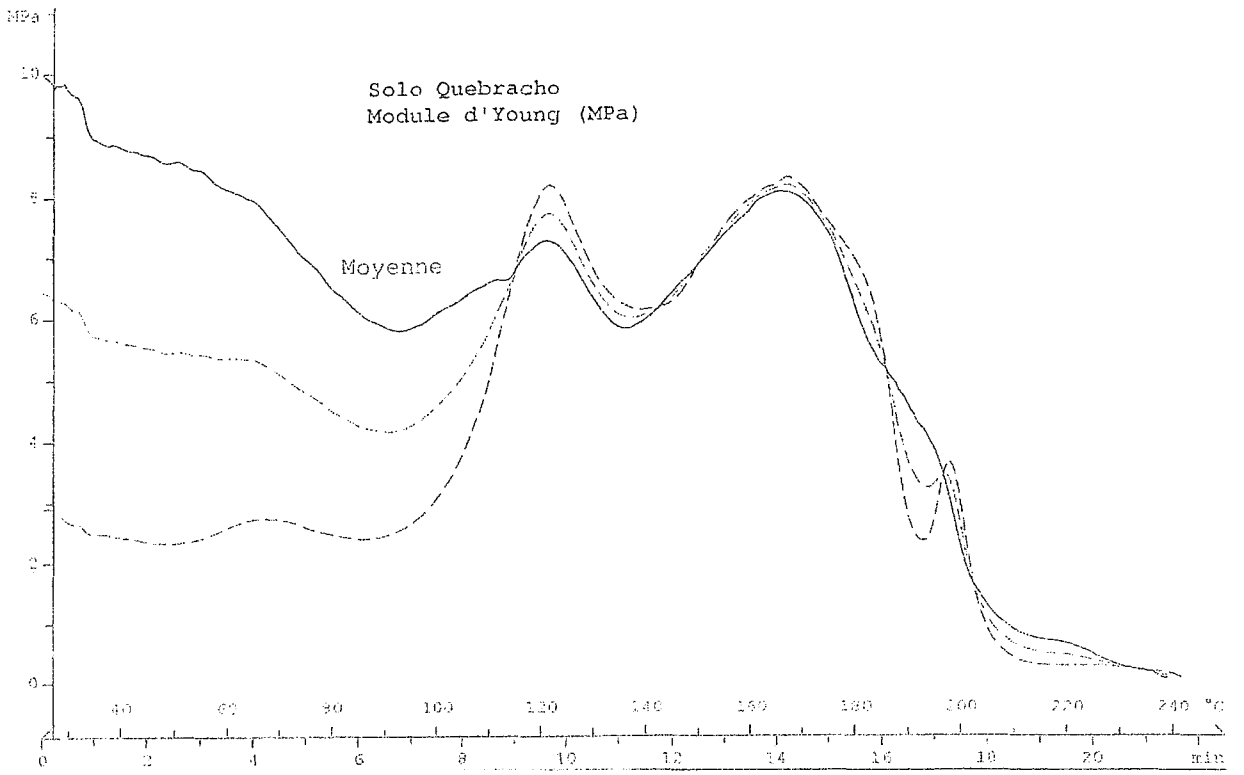
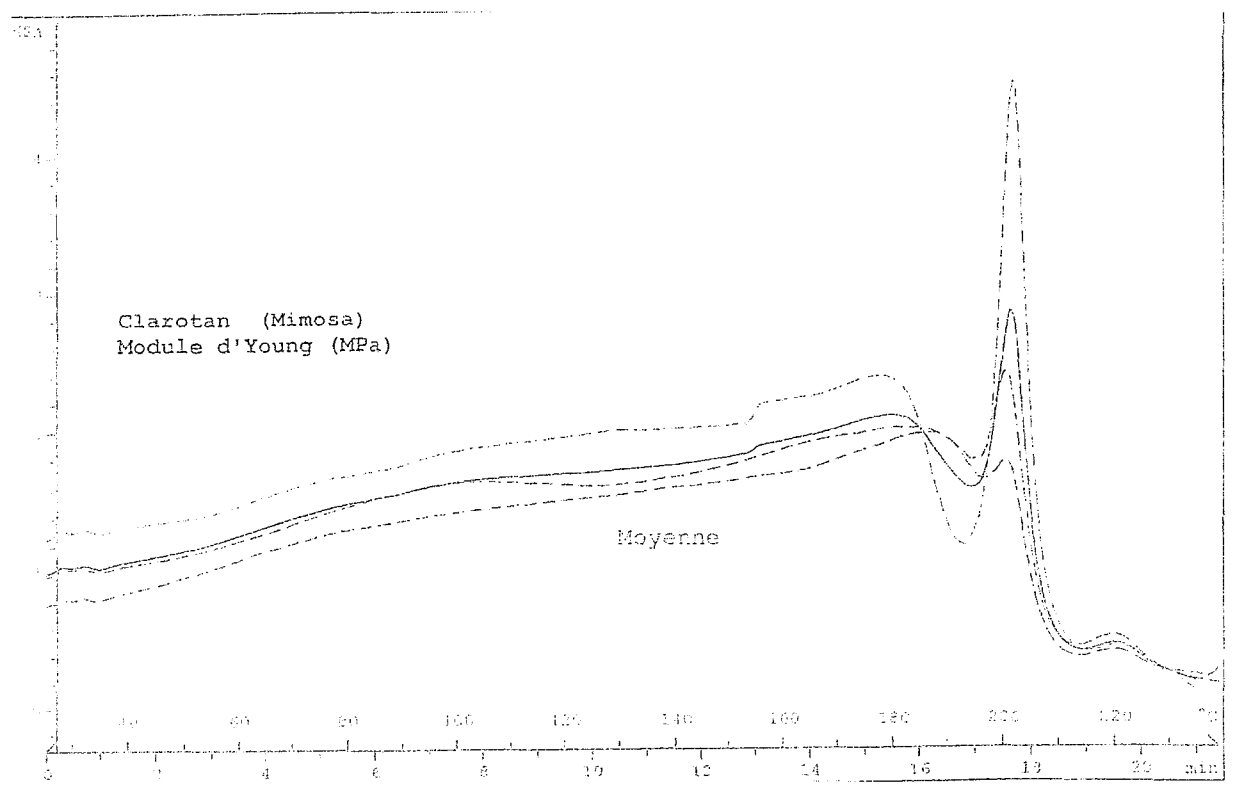


Figure IV.39. : Courbe issue d'un spectre TMA d'un cuir tanné par le tannin de mimosa seul (contrôle)



L'intensité relative des pics et par conséquent les valeurs du MOE sont données par les graphes ainsi que les températures auxquelles correspondent les pics (tableau IV.23.).

Un échantillon de peau pré-tanné au chrome (Wet Blue) a été séché et testé tel quel en analyse thermomécanique en tant que contrôle.

Figure IV.40. : Courbe issue d'un spectre TMA de peau pré-tannée au chrome (Wet Blue) (contrôle)

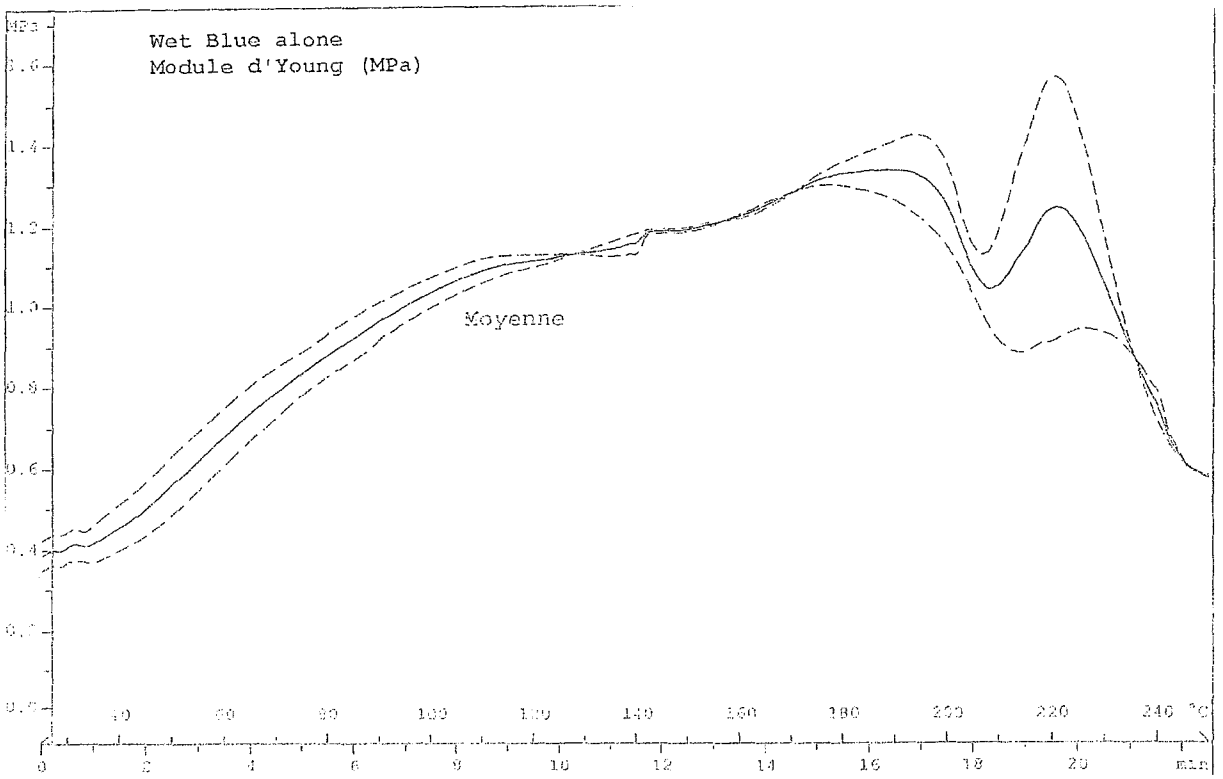


Tableau IV.23. : Valeurs obtenues pour les agents de tannage « contrôle » pour les trois pics caractéristiques en termes de température et module d'Young

Agent de tannage	Température 1er pic (°C)	MOE 1er pic (MPa)	Température 2ème pic (°C)	MOE 2ème pic (MPa)	Température 3ème pic (°C)	MOE 3ème pic (MPa)
Bretax	130	4.6	156	9	212	2.2
Châtaignier C	150	25	160	25	220	7.8
Quebracho	120	7.2	168	8	197	3.3
Mimosa	108	6.6	155	6.3	207	2.2
Chrome (Wet Blue)	120	1.1	190	1.32	218	1.2

Les résultats du tableau IV.23. indiquent que dans le cas de structures phénoliques les plus simples comme le Bretax ou des tannins hydrolysables comme le châtaignier C, la position et l'intensité du premier pic représentent l'efficacité du tannage et semblent définir la plus ou moins grande flexibilité du matériau. En effet, un matériau plus résistant mais moins fragile produit une force élevée due à une dispersion beaucoup plus efficace de l'énergie viscoélastique du matériau. Ainsi, pour le Bretax on passe d'un premier pic de faible intensité à un second pic important, alors que pour le châtaignier, les deux pics sont tous les deux importants. La valeur du MOE obtenu pour le cuir tanné avec du châtaignier est également beaucoup plus élevée que dans le cas du Bretax (qui donne au contraire un matériau dur mais fragile et non élastique), indiquant que le châtaignier donne un cuir beaucoup plus flexible mais aussi plus résistant que celui produit avec le Bretax, ce qui est effectivement le cas. Cependant, c'est le premier pic obtenu qui semble avoir translaté vers une température plus élevée. Pour comparer les matériaux, il faut tenir compte de l'information fournie par le premier pic du thermogramme. Trois paramètres sont importants pour définir ce qui se passe : la valeur de MOE du pic et de la température à laquelle le pic apparaît. Plus ces deux paramètres sont élevés, plus le cuir est élastique, solide et résistant. Le troisième paramètre est l'intensité relative du premier pic en relation avec le second, plus le premier pic a une valeur élevée par rapport au second, de meilleure qualité est le cuir. Mais il n'est pas possible de définir précisément cet effet avec si peu de données.

La température du deuxième pic ne semble pas changer beaucoup, exceptée pour le cuir tanné au chrome (Wet Blue). Cela devrait être alors la température (mais définitivement pas l'intensité : voir l'intensité faible dans le cas de la wet blue) du second pic de MOE qui est peut-être lié à la température de rétrécissement du cuir. Les cuirs tannés au chrome atteignent une température de rétrécissement beaucoup plus élevée que dans le cas du cuir tanné avec les végétaux, et la température du second pic est beaucoup plus élevée pour les cuirs tannés par le chrome (190°C contre une valeur de 155-168°C pour les tannins végétaux). De là, on peut déduire du tableau IV.23. que les cuirs tannés avec le mimosa et le quebracho sont plus forts, plus lourds, et peut-être moins flexibles que ceux tannés avec le chrome, mais moins forts et moins flexibles que ceux tannés avec le châtaignier, qui ont aussi une température de rétrécissement plus basse que dans le cas du cuir tanné au chrome. Ceci nous montre bien que la TMA, dans ce cas, peut nous permettre d'obtenir rapidement des informations diverses sur les différents cuirs.

Le troisième pic localisé à une température beaucoup plus élevée semble être plutôt caractéristique de la peau, mais l'intensité de ce pic est accrue à la fois en absolu et en proportion aux deux autres pics, par le tannage du matériau. Ce dernier pic est dû à la dégradation de la peau de par l'apparence brûlée de l'échantillon de cuir en fin d'expérience et l'odeur de brûlé caractéristique qui se dégage après avoir atteint le troisième pic. C'est donc un pic témoignant de la dégradation ultime de l'échantillon de cuir et l'augmentation de la valeur du MOE plutôt conséquente correspond à la série d'événements comme l'élimination de l'eau liée contenue dans le collagène au niveau moléculaire, aux réarrangements internes dus aux réactions de condensation et d'élimination de l'eau formée pendant la réaction qui suit l'étape de coagulation initiale liée au deuxième pic.

D'autres remarques brèves peuvent être faites sur les résultats en TMA. Une grande quantité de NaOH a dû être utilisée pour solubiliser le Bretax. Cette haute alcalinité contribue à ouvrir les fibres de la peau et accroît la pénétration du Bretax, conduisant à une rétention plus forte de l'agent de tannage et à la formation d'un cuir plus fort (valeur de MOE plus élevée) mais aussi des cuirs plus rigides et fragiles ce qui est un inconvénient.

IV.3.1.3.3. Résultats obtenus pour les cuirs tannés avec les copolymères tannin-acide acrylique :

A l'étude précédente des tannins naturels utilisés seuls, l'addition de l'acide acrylique entraîne une variation des résultats. Puisqu'une partie de l'acide acrylique réagit avec le tannin végétal et permet d'améliorer la flexibilité du copolymère tannin-acide acrylique au-delà des résultats du tannin seul, le cuir préparé à l'aide de ce copolymère est lui aussi plus flexible. Mais la valeur de MOE plus faible indique que le cuir produit est moins fort et a une résistance mécanique plus faible. Ceci peut être vu sur les thermogrammes des cuirs traités par les copolymères présentés dans les figures. 30-39 en Annexes 3G. Les exemples les plus représentatifs sont quant à eux présentés dans le tableau IV.24.

Tableau IV.24. : Valeurs obtenues pour les cuirs tannés par les copolymères tannin-acide acrylique pour les trois pics caractéristiques en termes de température et module d'Young

Agent de tannage	Température 1er pic (°C)	MOE 1er pic (MPa)	Température 2ème pic (°C)	MOE 2ème pic (MPa)	Température 3ème pic (°C)	MOE 3ème pic (MPa)
Châtaignier C	150	25	160	25	220	7.8
Châtaignier C + 5 % AA	130	7.2	170	6.5	227	1.8
Châtaignier C + 15 % AA	105	4.4	172	4.8	235	1.3
Quebracho	120	7.2	168	8	197	3.3
Quebracho + 5 % AA	105	2.1	170	2.7	215	1.6
Quebracho + 15 % AA	107	3.2	160	3.2	213	2.5
Mimosa	108	6.6	155	6.3	207	2.2
Mimosa + 5 % AA	128	3.0	190	3.4	200	3.9
Mimosa + 15 % AA	120	2.5	185	2.6	218	1.5

Augmenter le pourcentage d'acide acrylique tend en général à séparer davantage les deux premiers pics, quel que soit le tannin, et aussi à diminuer la valeur du MOE des deux pics, ce dernier fait indiquant clairement l'augmentation de flexibilité et la diminution de la rigidité et de la dureté des cuirs préparés de cette façon. Les valeurs de MOE du deuxième pic plus basses que celles obtenues pour des cuirs tannés avec les tannins végétaux seuls sont néanmoins toujours beaucoup plus élevées que ce que l'on obtient dans le cas du traitement au chrome (voir tableau IV.23.). Ceci montre que même si la copolymérisation des tannins végétaux avec l'acide acrylique est définitivement un pas vers l'obtention d'un cuir non tanné au chrome plus souple, sa flexibilité est toujours loin de ce qui est obtenu pour une peau tannée au chrome. Tout ceci est valable quel que soit le taux de rétention du cuir (voir les premiers six cas du châtaignier dans le tableau IV.24.). La variation faible de température du second pic suite à l'addition d'acide acrylique montre aussi que le cuir produit avec les copolymères tannin/acide acrylique ne devraient pas présenter d'amélioration très importante de la température de rétrécissement mais légèrement au-dessus de ce qui a été obtenu pour les tannins utilisés seuls. Ceci semble être vérifié expérimentalement dans le tableau IV.17.

Globalement, on note une diminution des valeurs de MOE pour des proportions croissantes d'acide acrylique, ce qui correspond à l'amélioration de la flexibilité des cuirs préparés avec ces copolymères. Ce qui est intéressant concernant le premier pic est son déplacement progressif à une température plus basse, pour une proportion en acide acrylique plus élevée. C'est ce déplacement progressif à une température plus basse qui cause la séparation du premier et du deuxième pic qui devient moins flagrante lorsque le pourcentage en acide acrylique est plus haut. L'effet est particulièrement marqué pour le tannin de châtaignier. Ainsi, le cuir tanné à l'aide du tannin de châtaignier et de l'acide acrylique se comporte comme un cuir traité avec un tannin flavonoïde pur (ainsi le châtaignier, par déduction, donne un cuir plus fort mais moins flexible que celui obtenu avec les tannins flavonoïdes).

Il est alors évident que les deux premiers pics correspondent à deux procédés de gélification différents. Le second est dû à la coagulation induite par la chaleur de la protéine de collagène, à savoir la caractéristique de gélification que l'on retrouve pour l'albumine de l'œuf pendant la cuisson, ceci étant la cause du rétrécissement et de la température à laquelle ce rétrécissement se produit dans le cuir. Le premier pic correspond plutôt à l'efficacité du tannage, à savoir la gélification de la protéine due à la réaction avec le tannin. Si on ajoute une quantité de tannin à l'albumine de l'œuf par exemple, le complexe ainsi formé va rapidement précipiter sans apport de chaleur (mais cependant plus rapidement si l'on chauffe) formant un composé insoluble. On en déduit que pour le tannin à température ambiante, la réaction d'interaction entre le tannin et le collagène se produit uniquement de manière partielle à cause de la présence d'eau. Dans un processus de tannage normal, la réaction s'achève par le séchage des peaux traitées, pour un temps suffisant pour que la réaction soit complète. Lorsque la peau vient d'être tannée et est encore humide, la réaction de tannage continue et est même accélérée si on apporte de la chaleur (voir figures et tableaux). Ainsi, plus la température à laquelle apparaît le premier pic est basse, plus le processus de tannage est court. Lorsque l'on augmente la quantité d'acide acrylique, il y a proportionnellement moins de matériau de nature tannique, le premier pic apparaît donc plus tôt, à une température plus basse. Ainsi, cela représente bien l'efficacité du tannage mais donne des signaux variables : plus la température est basse, plus le tannage est rapide mais il pourrait être plus rapide simplement à cause d'une proportion plus faible de « vrai » matériel tannant à une charge de rétention constante dans le cuir. Finalement, cela peut être soit une mesure de l'efficacité ou de l'inefficacité du tannage selon le cas envisagé.

IV.3.2. Copolymères tannins – résines MUF :

IV.3.2.1. Introduction :

Dans la seconde phase du travail, des essais ont été réalisés sur différents mélanges de tannins végétaux industriels corréagis avec des résines polycondensées de type Mélamine Urée Formaldéhyde (MUF). Les réactions ont été suivies pour chaque matériau naturel en utilisant les variables suivantes : (*a*) différentes proportions de résines MUF en rapport avec la proportion de matériau végétal, (*b*) différents types de matériaux végétaux, (*c*) différentes procédures de tannage du cuir faisant varier la température, le pH et l'introduction des constituants dans le mélange réactionnel et enfin (*d*) différentes formulations de résines MUF variant sur le ratio molaire (M+U) : F et sur le pourcentage massique M : U.
Cette seconde piste mène à des considérations sur la réduction de la photooxydation des tannins végétaux par synergie avec les résines synthétiques de type aminoplastique. Jusqu'ici, la propension des tannins naturels à la photooxydation limite leur utilisation à des applications où une telle caractéristique est sans conséquence. C'est en effet la structure phénolique du tannin elle-même qui rend la photooxydation possible, mais il a également été démontré que cet effet peut être considérablement limité si les tannins sont condensés avec des résines aminoplastiques sulfonées. Réciproquement, alors que l'utilisation des résines synthétiques aminoplastiques se développe dans l'industrie du cuir puisqu'elles apportent au cuir un certain degré de souplesse et de flexibilité et sont particulièrement adaptées pour la couleur, leur point faible demeure la présence excessive et inévitable de formaldéhyde libre et de leur faible capacité à tanner due à leur basse astringence. Les matériaux de nature polyphénolique, spécialement les tannins végétaux, sont bien connus pour être des piégeurs de formaldéhyde libre très puissants, puisqu'ils réagissent rapidement et de manière irréversible avec le formaldéhyde. Leur combinaison avec les résines aminoplastiques pourraient donc réduire l'émission de formaldéhyde libre jusqu'à zéro, tout en permettant de produire un cuir relativement souple mais également résistant et d'éliminer le besoin en sels de chrome.

Les noyaux phénoliques que l'on trouve dans les tannins hydrolysables (chataîgnier) aussi bien que dans les tannins flavonoïdes réagissent avec le formaldéhyde et avec les résines formoliques dans des conditions aussi bien acides qu'alcalines. La réaction se passe avec une certaine facilité pour les tannins hydrolysables et condensés flavonoïdes. Tous les produits naturels doivent ainsi réagir in situ, pendant la fabrication du cuir, et copolymériser avec les

résines formoliques déjà utilisées comme agents de tannage, à savoir les résines Mélamine Urée Formaldéhyde (MUF) sulfonées, de manière à (*a*) limiter l'autocondensation supplémentaire des tannins condensés flavonoïdes, en d'autres mots éliminer la formation des précipités insolubles qui apparaissent pendant le processus de tannage (phlobaphènes ou "tannins rouges"), (*b*) améliorer de cette manière la stabilité à la lumière des tannins, et (*c*) réduire à zéro l'émission de formaldéhyde libre émanant des résines synthétiques dans le cas de l'utilisation de tannins flavonoïdes de haute réactivité.

Du fait des connaissances considérables de ces types de réactions appliquées au matériau bois dans le cas de l'utilisation d'adhésifs, il nous a été permis de réaliser l'optimisation des paramètres les plus adaptés à la préparation de résines MUF, le ratio molaire (M+U) : F et le pourcentage massique M : U et du rendement des formulations. Pour le processus de tannage, les produits naturels utilisés ont été réagis avec les meilleures formulations de résines MUF sulfonées dont différents paramètres de réaction ont été soigneusement définis et contrôlés et les produits ont été caractérisés en analyse C^{13} RMN lorsque cela était possible. Leur capacité de tannage et leur astringence ont été déterminées par les méthodes classiques de poudre de peau et Divargan. La capacité photooxydative de ces matériaux, ainsi que celle des cuirs produits avec ces matériaux et leur capacité de réaction résiduelle ont été déterminées par des études cinétiques basées sur l'analyse par Résonance Paramagnétique Electronique (RPE). L'analyse thermomécanique (TMA) a également été utilisée pour déterminer les taux et cinétiques de formation du réseau, mais aussi de façon originale pour déterminer la température de rétrécissement des différents types de cuirs qui ont été préparés dans ce but. L'exposition dans l'appareil QUV sous lumière UV pour la détermination de la stabilité à la lumière des cuirs produits a été menée et comparée avec les résultats obtenus par la technique RPE dans les mêmes conditions d'exposition. Cette partie du travail a également été complétée par une étude de vieillissement à la lumière dans une cellule de type SEPAP qui a permis de caractériser les échantillons pour des temps d'exposition beaucoup plus longs que dans le cas de l'étude en QUV.

IV.3.2.2. Températures de rétrécissement obtenues pour les essais préliminaires de tannage copolymères tannins – MUF commerciale (Lamelite) :

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau IV.25. Ceci montre qu'il n'y a aucune variation importante de la valeur de la température de rétrécissement et pas d'amélioration non plus quelle que soit la méthode adoptée. Alors que le changement de méthode de traitement ne semble pas conduire à des variations majeures, l'utilisation d'une température de traitement plus élevée (50°C) semble définitivement donner une meilleure stabilité à la lumière. C'est la raison pour laquelle les expériences suivantes comporteront toutes une phase de tannage à 50°C (voir paragraphe III.3.2.).

Tableau IV.25. : Température de rétrécissement et vieillissement à la lumière pour les cuirs traités avec les copolymères tannins de quebracho - résine MUF commerciale

Agent de tannage (N° échantillon)	**Température de la seconde période (°C)**	**pH final**	**Température de rétrécissement (°C)**	**Vieillissement à la lumière**
Quebracho seul (1)	25	3.0	77	Très mauvais
Quebracho + Lamelite pré-mélangés (3)	25	3.4	78	Mauvais
Quebracho puis Lamelite (2)	25	3.6	78	Mauvais
Quebracho puis Lamelite (4)	25	2.9	76	Mauvais
Quebracho puis Lamelite (5)	50	4.0	76	Acceptable
Quebracho puis Lamelite (6)	50	5.0	78	Presque acceptable

IV.3.2.3. Températures de rétrécissement obtenues pour les essais préliminaires de tannage copolymères tannins – MUF synthétisée au laboratoire :

Les résultats des expériences initiales du tannage des peaux à l'aide de deux tannins végétaux de nature différente à savoir extrait de tannin de châtaignier hydrolysable et extrait de tannin de quebracho de type flavonoïde couplés à une nouvelle formulation de résine MUF conduisent à des résultats très encourageants (Tableaux IV.26. et IV.27.). Les résultats sont particulièrement intéressants avec une amélioration du vieillissement à la lumière et de la stabilité à la lumière du cuir ainsi produit, ce qui justifie l'idée de combiner tannins végétaux avec les résines MUF. Cependant, des résultats encore plus performants ont été obtenus à savoir l'augmentation de la température de rétrécissement du cuir produit par les agents de tannage tannin végétal + résines MUF formulées en laboratoire. Ce résultat plutôt inattendu présente un très grand intérêt puisque l'on commence à s'attaquer au principal facteur de divergence entre les cuirs tannés au chrome et ceux tannés au tannin végétal (voir paragraphe III.3.3).

Tableau IV.26. : Température de rétrécissement et vieillissement à la lumière pour les cuirs traités avec les copolymères tannins de quebracho - résine MUF synthétisée au laboratoire de rapport massique M / U 47 / 53

Tannin (%)	**Type de résine MUF (M+U) : F (molaire)**	**Pourcentage MUF (%)**	**Soude 0.5 N (mL)**	**Température de rétrécissement (°C)**	**Vieillissement à la lumière**
25	1 : 1.5	2.5	13	76	Très mauvais
25	1 : 1.5	5	11	80	Mauvais
25	1 : 1.5	10	10.5	82	Bon
25	1 : 1.5	2.5	13	76	Très mauvais
22.9	1 : 1.5	4.58	21	80	Moyen
18.32	1 : 1.5	9.16	4	78	Presque bon
25	1 : 1.8	2.5	20	78	Mauvais
22.9	1 : 1.8	4.58	21	78	Moyen
18.32	1 : 1.8	9.16	16	82	Bon

En étudiant le tableau IV.26. d'une manière plus détaillée, on constate que l'extrait de quebracho commence à présenter une température de rétrécissement nettement améliorée lorsque la résine MUF est ajoutée seulement à un niveau de 5 pour 25 parts de tannin végétal, soit un niveau de 20 % sur la quantité totale de tannin végétal (ou encore 16.7% de la quantité totale tannin végétal + résine MUF). Les températures de rétrécissement de 80 à 82°C obtenues pour le mélange constituent une amélioration indiscutable des résultats obtenus avec le tannin végétal seul (60-65°C) mais aussi en comparaison avec les résultats obtenus avec la résine commerciale Lamelite. En ce qui concerne le vieillissement et la stabilité de la couleur à la lumière, les formulations de résines MUF aux ratios molaires de 1.5 et 1.8 sont toutes les deux performantes, définitivement meilleures que la résine commerciale Lamelite. Ces résultats montrent également qu'une résine MUF de concept moderne, moins chère car contenant seulement 47 parts de mélamine à la place de 80 parts dans le cas de la résine Lamelite , améliore considérablement les résultats du tannage à partir des tannins végétaux, d'où le développement de nouvelles formulations MUF, pour lesquelles on fera varier les quantités de mélamine, d'urée et de formaldéhyde. Pour les plus hauts pourcentages, la résine MUF à ratio molaire de 1.8 donne de meilleurs résultats en termes de vieillissement à la lumière et de stabilité de la couleur ainsi qu'une température de rétrécissement légèrement plus élevée que dans le cas des mêmes essais réalisés avec une résine MUF à ratio molaire de 1.5 (Tableau IV.26.). La première conclusion serait dans ce cas de dire que les résines MUF doivent être formulées avec un ratio molaire encore plus élevé, ce qui sera abordé plus tard dans la discussion.

Tableau IV.27. : Température de rétrécissement et vieillissement à la lumière pour les cuirs traités avec les copolymères tannins de châtaignier C et/ou tannin synthétique Syntan BA6 - résine MUF synthétisée au laboratoire de rapport massique M/U 47/53 et rapport molaire (M+U) : F 1 : 1.8

Tannin (%)	**Syntan BA 6 (%)**	**Résine MUF 1 : 1.8 (%)**	**Soude 0.1 N (mL)**	**Température de rétrécissement(°C)**	**Vieillissement de la lumière**
22.5	0	0	-	62	Contrôle, mauvais
27.5	0	0	-	70	Contrôle, mauvais
22.5	0	5	85	66	Moyen
17.5	0	10	85	70	Bon
8.75	8.75	10	85	74	Très bon
0	25	0	-	70	Contrôle, mauvais

Les formulations MUF expérimentales augmentent également la performance d'un autre type de tannin que celui de quebracho, à savoir un tannin hydrolysable tel que l'extrait de tannin de châtaignier standard (voir tableau IV.27.). L'amélioration est vraiment notable en ce qui concerne les résultats de vieillissement à la lumière et de stabilité de la couleur, et ceci est intéressant dans la mesure où le tannin de châtaignier donne toujours les cuirs de couleur plus claire par rapport aux autres tannins utilisés, et donc produit le cuir pour lequel la variation de couleur sera la plus perceptible au vieillissement à la lumière. L'amélioration observée se produit dans une proportion moindre que dans le cas du tannin de quebracho en tableau IV.26. notamment en ce qui concerne l'augmentation de la température de rétrécissement. L'amélioration est bien sûr toujours conséquente mais les valeurs de température de rétrécissement obtenues sont toujours assez éloignées de celles obtenues pour le tannage au chrome. Les améliorations globales constatées sont cependant largement suffisantes pour justifier une étude systématique à une plus grande échelle. Le dernier point d'intérêt réside dans le fait que le mélange du tannin de châtaignier avec le tannin synthétique (Syntan) et une résine MUF de ratio molaire 1.8 donne des résultats exceptionnels en ce qui concerne le vieillissement à la lumière et la stabilité de la couleur du cuir (voir tableau IV.27.) sans affecter l'amélioration flagrante constatée pour la température de rétrécissement : un résultat vraiment remarquable qui vaudra la peine d'être considéré.

IV.3.2.4. Copolymères tannins – MUF, essais systématiques, vieillissement et stabilité de la couleur par appareil de type QUV :

Les 118 types de cuir préparés expérimentalement d'après le plan d'expérience établi en tableau III.11. ont été testés pour les variations de couleur et d'intensité de couleur, et les valeurs des paramètres L, a, et b obtenues pour le cuir avant exposition UV et après 24 heures et 72 heures d'exposition UV dans un dispositif de vieillissement QUV ont été déterminées. Ces résultats sont présentés en tableau 6 des Annexes 3H. Les valeurs de ΔL et de ΔE définissant respectivement l'assombrissement ou l'éclaircissement de la couleur et la variation totale de couleur dus à l'exposition UV ont été calculées pour chaque cas. Les résultats sont présentés en tableau IV.28.

Tableau IV.28. : Variation de la clarté et de la couleur pour des expositions UV de 24 et 72 heures des cuirs des essais systématiques

Echantillon n°	Delta L 24 H	Delta 72 L H	Delta E 24 H	Delta E 72 H
1	-4,09	-6,12	4,55	6,2
2	-4,69	-4,27	5,22	4,5
3	-4,91	-4	5,05	4,02
4	-12,78	-13,35	14,17	15,58
5	-9,87	-12,39	10,6	14,66
6	-13,94	-16,88	16,53	19,68
7	-18,74	-20,66	21,87	24,7
8	-21,27	-26,88	23,33	29,15
9	-14,01	-19,43	15,86	23,75
10	-11,51	-12,8	13,88	16,59
11	-13,09	-15,54	14,11	18,15
12	-14,44	-16,16	15,7	18,54
13	-3	-0,16	3,28	1,84
14	-2,15	-0,99	3,89	3,75
15	-7,45	-4,28	7,48	4,46
16	4,4	-0,25	5,26	0,54
17	-2	-0,13	3,24	3,25
18	-1,02	2,56	3,48	6
22	-20,02	-16,2	23,76	21,43
23	-15,38	-15,03	19,19	19,93
24	-16,57	-19,92	18,79	24,5
25	-0,25	1,64	3,26	3,98
26	-5,55	-5,66	5,6	6,15
27	-3,15	-1,72	3,66	4,94
28	-9,86	-14,25	12,91	16,96
29	-13,18	-14,56	15,24	16,52
30	-9,7	-10,91	12,94	14,78
31	-7,32	-4,8	7,33	5,14
32	-3,85	-3,61	3,87	3,63
33	-3,05	-2,66	4,14	3,82
34	-4,62	-3,61	6,15	4,5
35	-3,5	-0,67	3,73	2,42
36	-4,22	-0,37	4,45	2,58
37	-18,89	-19,89	25,24	24,21
38	-19,32	-22,78	23,55	27,52
39	-12,72	-13,71	18,84	19,09
40	-25,49	-22,97	27,51	27,22
41	-23,79	-23,08	27,2	26,76
42	-12,03	-12,31	15,22	17,18
43	-23,04	-23,02	26,64	25,88
44	-19,94	-18,82	23,92	21,88
45	-19,63	-20,38	24,18	24,31
46	-27,41	-24,29	30,08	27,74
47	-16,55	-16,57	21,6	20,21
48	-18,85	-22,22	22,77	25,82
49	-3,91	-2,46	4,62	2,91
50	-3,91	-6,67	4,58	7,69

Echantillon n°	Delta L 24 H	Delta 72 L H	Delta E 24 H	Delta E 72 H
51	-3,17	-5,13	3,46	5,91
52	-17,11	-25,3	22,81	31,28
53	-17,59	-19,84	23,45	27,44
54	-21,59	-22,58	27,02	29,6
55	-22,88	-16,92	26,58	19,57
56	-19,19	-17,25	22,16	19,4
57	-17,21	-17,13	20,81	20,66
58	-26,39	-23,18	33,33	29,29
59	-21,92	-24,01	28,69	30,14
60	-19,38	-17,39	25,86	24,08
61	-4,52	-2,92	5,31	3,21
62	-4,74	-6,61	4,81	7,06
63	-4,71	-6,22	5,06	6,92
64	-20,33	-21,32	24,44	24,49
65	-26,07	-21,35	29,63	24,33
66	-20,32	-21,16	23,91	24,74
67	-17,84	-17,53	22,31	20,6
68	-19,32	-17,37	23,93	20,3
69	-17,28	-17,13	21,41	19,94
70	-20,36	-20,37	24,11	22,79
71	-22,44	-19,06	26,21	21,74
72	-17,53	-14,89	21,73	17,71
73	-25,28	-22,52	31,79	27,72
74	-20,16	-24,72	25,82	30,01
75	-21,56	-20,44	27,71	26,93
76	-4,52	-2,43	5,31	2,98
77	-7,99	-3,04	8,19	4,03
78	-4,46	-1,97	5,14	3,16
79	-18,28	-20,91	21,62	22,9
80	-17,24	-19,21	21,38	21,47
81	-17,22	-14,26	21,57	17,54
82	-1,56	-2,55	2,39	3,35
83	-2,82	-4,13	3,41	5,09
84	-8,16	-3,38	8,81	4,11
85	-18,27	-17,36	22,83	20,29
86	-15,52	-15,09	20,98	22,47
87	-16,21	-17,62	20,39	23,5
88	-20,4	-21,57	22,88	23,81
89	-19,29	-16,46	22,14	18,19
90	-16,37	-19,06	19,16	21,06
91	-18,62	-18,96	24,4	24,17
92	-19,11	-16,86	26,21	24,75
93	-16,55	-18,07	21,22	21,84
94	-6,05	-1,93	6,12	3,37
95	-2,79	-2,18	3,09	3,85
96	-6,94	-3,13	7,79	3,98
Chataîgnier C seul pH 8	-2,92	-0,28	7,67	4,88
Mimosa seul pH 8	-12,12	-13,45	19,97	20,38
Quebracho seul pH 8	-10,32	-5,22	18,48	12,49
ES1	-8,89	-9,9	11.07	13.26
ES2	-8,22	-3,42	9.73	3.75
ES3	-18,42	-3,21	5.8	3.45

ES6	-2,72	-0,06	8.86	6.31
ES7	-4,32	-1,11	6.04	4.51
ES8	23,13	24,26	25.65	28.41
ES 1 Wet Blue	-7,53	-7,75	10.28	10.98
ES 2 Wet Blue	-5,74	-3,52	5.94	3.52
ES 3 Wet Blue	-2,62	-2,63	3.17	2.92
ES 4 Wet Blue	-4,42	-0,43	5.38	0.69
ES 5 Wet Blue	-5,46	-4,24	8.7	7.27
ES 6 Wet Blue	-3,99	-1,62	8.2	6.59
ES 7 Wet Blue	3,66	3,84	10.35	8.2
ES 8 Wet Blue	-6,11	-4,14	9.17	7.55

Tout d'abord, pour comprendre les résultats de vieillissement de la couleur sous irradiation lumineuse en tableau IV.28., on doit considérer qu'une valeur négative de ΔL signifie que le cuir s'assombrit, alors qu'une valeur positive pour le même paramètre signifie que le cuir s'éclaircit.

De plus, puisque les valeurs exactes des paramètres sont utiles à avoir mais qu'il est difficile de comprendre et d'exploiter les données par lecture dans un tableau, les résultats obtenus sont également représentés en séries de graphes (Figures. IV.41., 42. et 43). Encore une fois, il est important de signaler que ces graphes, constitués de trois points, ne sont qu'une représentation visuelle de l'évolution de l'écart de clarté qui permet de distinguer plus rapidement les résultats.

Les résultats en figures IV.41, 42 et 43 indiquent clairement que les tendances générales observées pour tous les échantillons sont les suivantes.

Figure IV.41. : Tendance de l'évolution de la clarté (ΔL) sous UV pour les cuirs numérotés de 1 à 30

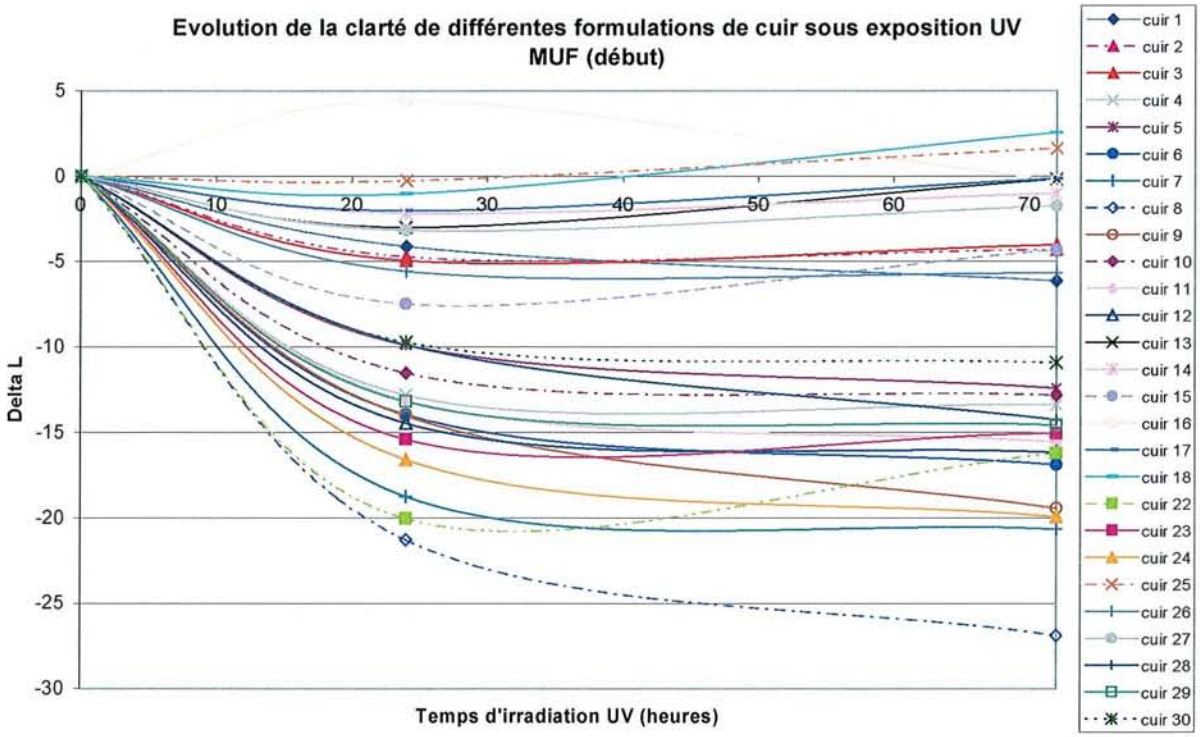


Figure IV.42. : Tendance de l'évolution de la clarté (ΔL) sous UV pour les cuirs numérotés de 31 à 96

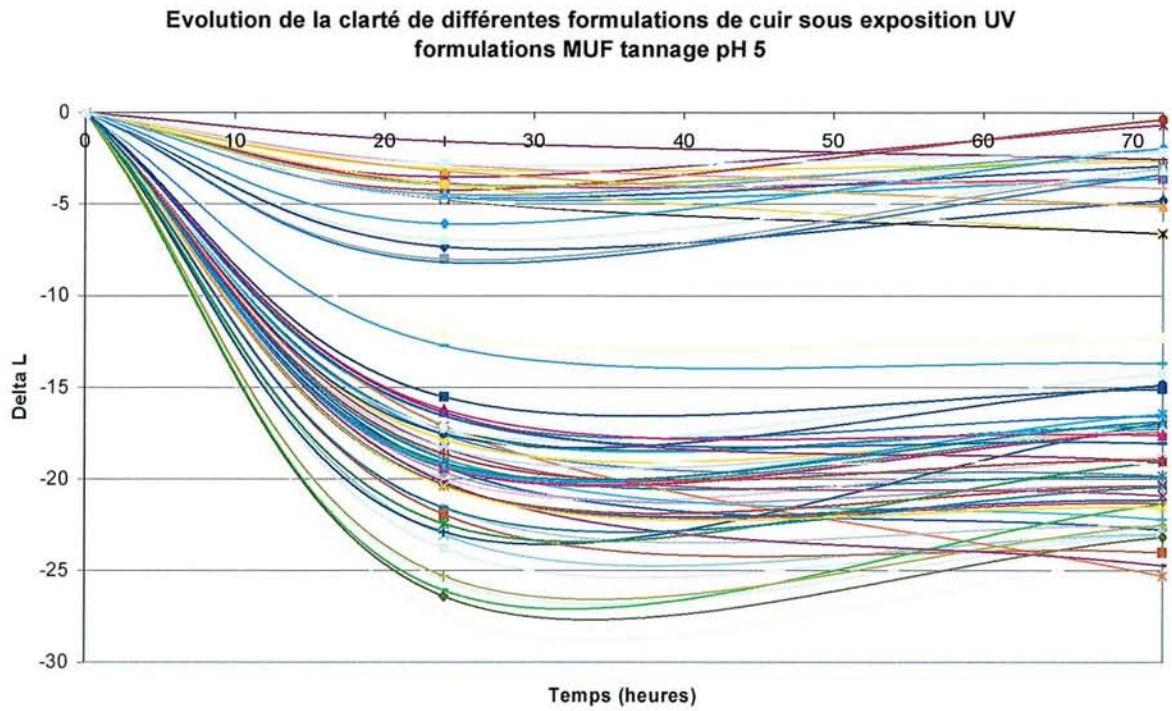
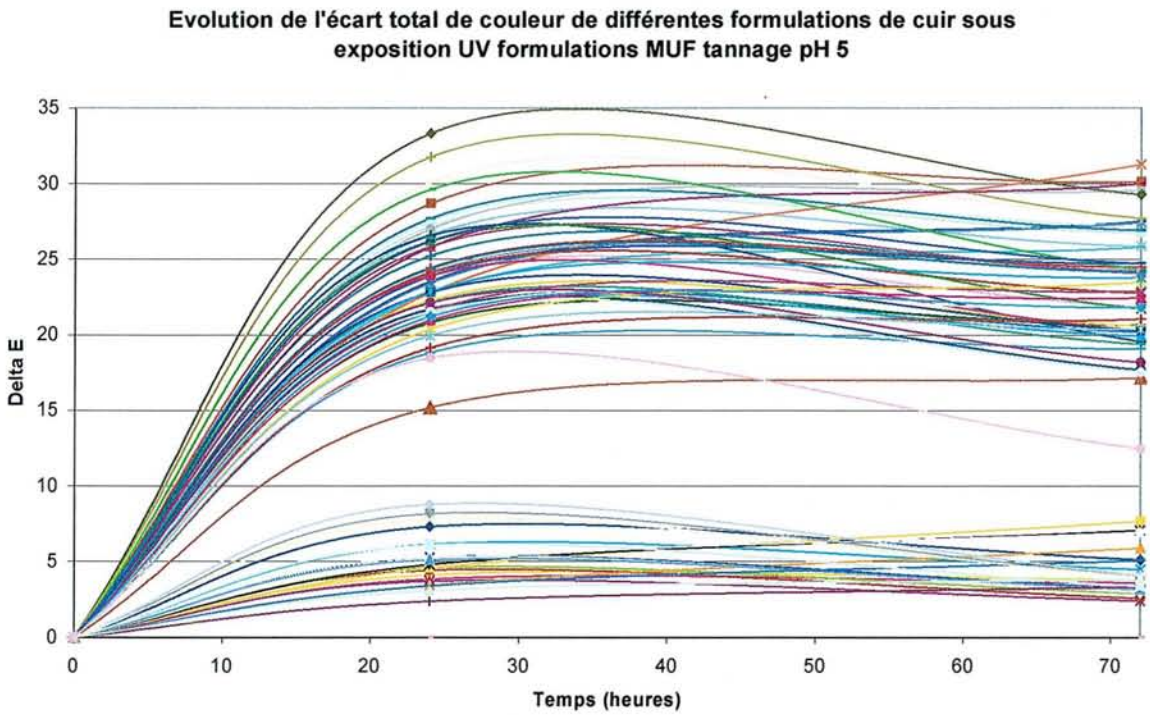


Figure IV.43. : Evolution de la couleur (ΔE) sous UV pour les cuirs numérotés de 31 à 96



1. Assombrissement après 24 heures d'exposition UV, généralement (mais pas toujours) suivi par un éclaircissement du cuir irradié pour 72 heures sous UV. Cette tendance semble logique, avec un assombrissement dû à l'augmentation de l'oxydation induite par l'exposition et de là une augmentation de la proportion de structures plus foncées de type quinone sur les noyaux phénoliques des tannins végétaux.
2. Le cuir commence à s'éclaircir après 72 heures d'irradiation UV (à l'exception de quelques cas remarquables jamais plus clairs que l'échantillon initial non irradié) dû au début de la dégradation de la structure protéinique du tannin par les réactions libres en chaîne de type radicalaire (même type de réaction que dans le cas du bois dont la couleur devient grise sous exposition aux intempéries).

Cependant, dans ce cas, la variation des résultats obtenus pour les échantillons étudiés et de là, l'efficacité des différents systèmes de tannage est plutôt considérable.

L'analyse plus détaillée des résultats des figures IV.41, 42 et 43 et en particulier des figures IV.42 et 43 pour lesquelles la tendance est beaucoup plus évidente, montre que les courbes sont clairement classées en deux groupes, celui des cuirs très peu affectés par l'irradiation UV (ΔL très faible) et celui des cuirs qui sont affectés de manière beaucoup plus marquée par

l'irradiation UV. Une analyse des tableaux IV.28. et la comparaison avec les tableaux III.8. et III.9. commencent à indiquer quels sont les traitements les meilleurs et quelles sont les raisons qui conduisent à de telles améliorations.
Au vu du tableau IV.28. et des figures IV.41,42 et 43, les premières conclusions tirées sont les suivantes :

1. Le tannin de châtaignier C donne de loin des meilleurs résultats au vieillissement et à la stabilité de la couleur que les tannins flavonoïdes pour tous les taux des différentes formulations des résines MUF. Ceci semble logique, par le simple fait que les tannins de châtaignier et plus généralement les tannins hydrolysables sont bien connus pour être plus stables à la lumière. En ce qui concerne le vieillissement de la couleur et la tenue à la lumière, tous les échantillons tannin de châtaignier + résine MUF sont de performances supérieures (voir tableaux III.4. et IV.28.)

2. Il y a seulement deux cas de tannins flavonoïdes, à savoir les cas 39 et 42, pour lesquels la variation de couleur est comparable ou légèrement plus faible (No. 42) que ce qui a été obtenu avec le contrôle, à savoir le tannin seul. Ces deux cas sont basés sur le tannin de mimosa et la résine MUF de rapport massique M : U 47:53 mais de ratio molaire différents F / (M+U) 1.8 et 2.5. Cependant, si on considère tous les cas de tannins flavonoïdes pour lesquels les valeurs de vieillissement de la couleur sont légèrement inférieures aux valeurs obtenues dans le cas des contrôles des tannins végétaux, alors l'utilisation du tannin de quebracho devient acceptable pour le cuir n° 11 et le tannin de mimosa devient acceptable dans 9 cas (incluant les cuirs 39 et 42 dont nous avons parlé précédemment), indiquant que la performance au vieillissement de la couleur des deux tannins est approximativement comparable.

3. En mélange avec les différents tannins, l'utilisation des résines MUF de ratio molaire 1.8 puis 2.5 conduisent aux meilleurs résultats. Plus le ratio molaire est faible, plus le pourcentage massique de mélamine en rapport à l'urée doit être élevé pour compenser la diminution du ratio molaire. En général, plus le pourcentage massique de mélamine est élevé, meilleurs sont les résultats de tenue au vieillissement à la lumière, avec une performance meilleure pour M : U 47 : 53 que pour 30 : 70 et ceci encore meilleur que 20 : 80 (pour cet effet, voir par exemple dans le tableau IV.28. l'excellente performance de résistance à la lumière des numéros 94-96 pour lesquels le ratio molaire est très faible à

1.2 mais facilement compensé par le pourcentage massique élevé de mélamine M : U 47 : 53).Cependant, des formulations utilisant un pourcentage massique bas de mélamine (tel que M : U 20 : 80) peuvent encore conférer une bonne stabilité à la lumière et une bonne tenue de la couleur à des ratios molaires élevés. La conclusion est alors plutôt simple : on peut obtenir un cuir de performance excellente en utilisant des formulations de résines MUF de ratio molaire (M+U) / F bas si celui-ci est couplé avec un rapport massique M / U élevé, et réciproquement obtenir de bonnes performances en utilisant une résine MUF de haut ratio molaire (M+U) / F même si ceci est couplé avec un rapport massique M / U faible, ou avec tout autre cas intermédiaire entre ces deux propositions.

4. En ce qui concerne les proportions relatives de tannin végétal / résine MUF, la performance au vieillissement à la lumière augmente dans le cas de formulations de résines MUF de haut ratio molaire et de pourcentage massique élevé en mélamine. La proportion relative de résine MUF augmente dans le cas du tannin de châtaignier (voir cuirs 31 à 36), avec une proportion tannin : résine de 50 : 50 donnant de meilleurs résultats que 75 : 25 elle-même meilleure que 90:10. La tendance générale est approximativement similaire mais pas aussi nette dans le cas des deux tannins flavonoïdes. Ces tendances deviennent complètement confuses pour des ratios molaires de résine MUF et des pourcentages massiques de mélamine plus bas. Aucune tendance apparente ne semble exister en conséquence de la variation de la proportion massique tannin végétal / résine MUF, les résultats étant largement indépendants de cette proportion pour la gamme étudiée.

5. Les pH alcalins (pH 8) semblent donner une meilleure résistance au vieillissement de la couleur que les pH acides (pH = 5), mais on doit se rappeler que les tannins ne sont pas correctement fixés à pH alcalin de telle sorte que les pertes de tannin sont considérables et une perte de performance de tannage à long terme se produit (à ce propos, voir également la série ES1 - ES8). De plus, plus le pH final est alcalin, (par exemple pH = 9.5) plus les résultats de vieillissement de la couleur à la lumière sont bons, (voir ES7 et ES 8 dans les tableaux III.4. et IV.28. et le graphe IV.44.). Cependant, malgré les résultats exceptionnels de vieillissement à la lumière et tenue de la couleur à des pH alcalins, ceci ne peut pas être utilisé à cause de la perte à long terme des performances de tannage.

Figure IV.44. Tendance de l'évolution de la clarté (ΔL) sous UV pour les Essais sur peaux juste salées

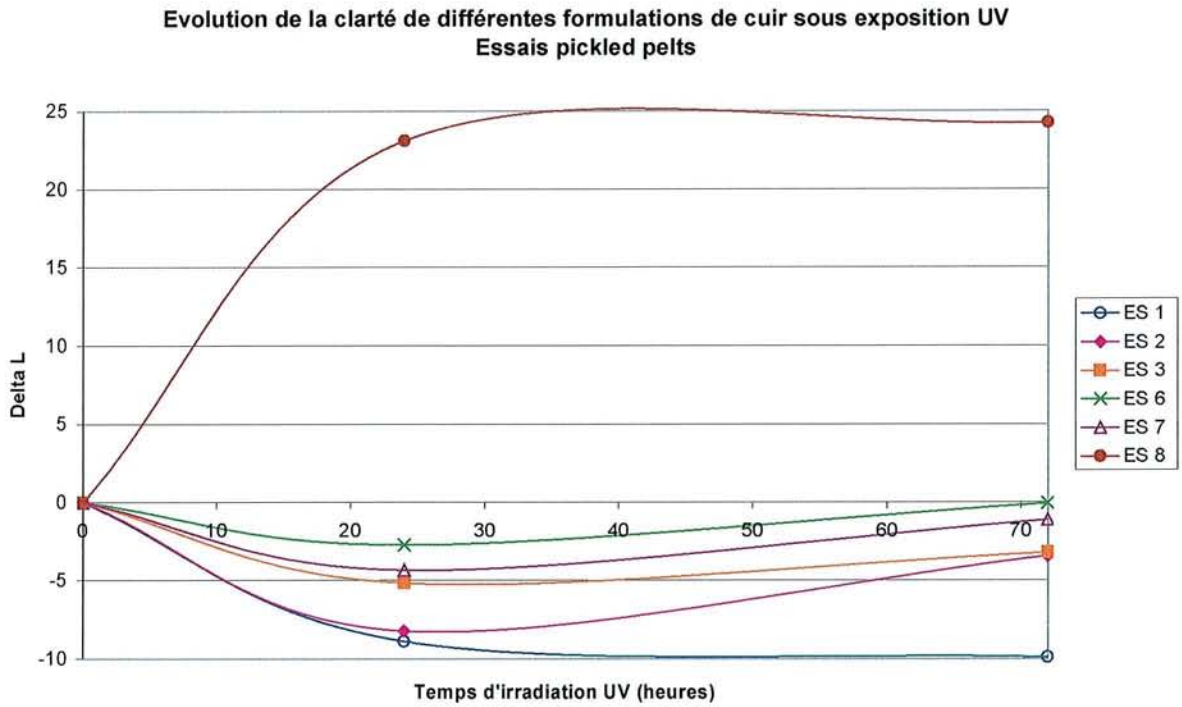
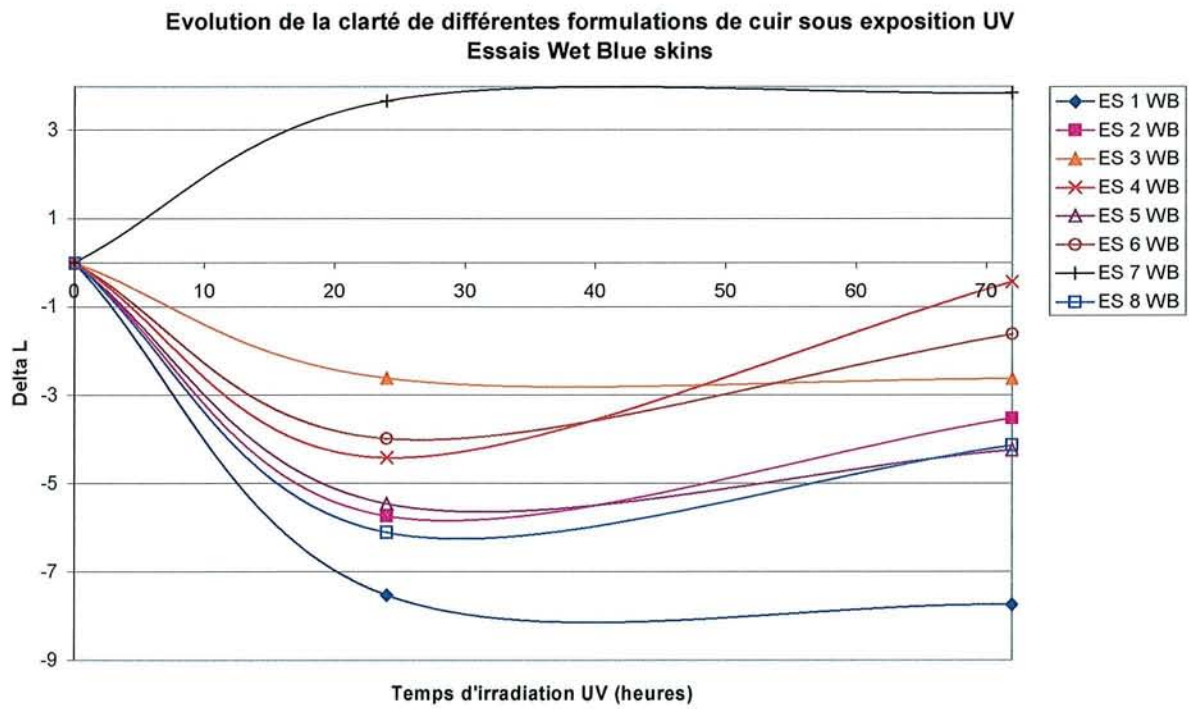


Figure IV.45. : Tendance de l'évolution de la clarté sous UV pour les essais sur peaux pré-tannées au chrome



En considérant l'usage du tannin végétal + résine MUF en tant qu'agents de re-tannage, pour des peaux de type « wet blue » prétraitées au chrome, il est intéressant d'évaluer les résultats présentés dans les tableaux III.4. et IV.28., et sur le graphe IV.45. pour la série ES 1 WB à ES

8 WB. Pour les cuirs prétraités au chrome, les effets d'assombrissement et d'éclaircissement présentent des différences beaucoup moins marquées entre les différents cas à cause de la présence de chrome et ceci fait obstacle à l'évaluation des formulations. En général, le même type de résultats que ceux obtenus avec les peaux juste salées apparaît et pour cette raison, le tannage sur des peaux prétraitées au chrome a été stoppé assez rapidement, et les réponses obtenues sur les peaux juste salées pour un tannage complet seront a fortiori applicables dans le cas d'un retannage des peaux de type « wet blue ».

Il est intéressant de comparer la valeur du ΔL de différents cuirs expérimentaux avec leur valeur de ΔE correspondante (cf. tableau IV.28). Les valeurs de ΔE de la plupart des cuirs expérimentaux sont meilleures que ce qui a été obtenu pour des cuirs tannés au tannin seul (contrôles). Ceci n'est pas le cas pour les valeurs de ΔL. Ceci signifie que, tandis que l'addition de mélamine influence seulement jusqu'à un certain point et le classement des cuirs sur une échelle noire / blanc, elle influence de manière beaucoup plus marquée l'échelle de couleur au sens strict. Ceci est en effet logique si on pense qu'un des problèmes majeurs d'une catégorie de tannins végétaux est d'augmenter la proportion de couleur rouge du cuir, que ce soit par le vieillissement ou l'oxydation en conséquence des différents traitements appliqués. Il est donc assez logique de s'attendre à ce que l'addition de mélamine au traitement conduise à une diminution conséquente de la composante rouge pour un cuir préparé avec le nouveau système de tannage. Ceci est en effet un résultat très encourageant et positif et qui indique clairement qu'il vaut mieux évaluer les cuirs sur la base de l'étude des ΔE plutôt que sur les valeurs de ΔL uniquement. En effet, en considérant les valeurs de ΔE, davantage de formulations d'agents de tannage semblent satisfaisantes vis à vis du vieillissement à la lumière et de la stabilité de la couleur des cuirs produits.

Il est également intéressant de constater dans le tableau IV.28. que pour les cuirs de type ES WB (prétannage au chrome + retannage tannin végétal / résine MUF), l'effet positif dû à l'addition de résine MUF ressort clairement des valeurs de ΔE présentées, avec la formulation à ratio molaire de 2.5 meilleure que celle à 1.5 dans le cas du tannin de mimosa, et avec des formulations aux propriétés égales dans le cas du tannin de châtaignier. L'avantage des formulations développées peut facilement être étendu au cas du retannage par combinaison, en diminuant juste la proportion de chrome, montrant ainsi une qualité commerciale supplémentaire : la flexibilité dans l'utilisation.

Il doit être clairement souligné que la formulation et les cas identifiés comme les meilleurs dans le tableau IV.28. et les graphes IV.41. à IV.43 sont classés exclusivement sur la base du vieillissement et de la stabilité de la couleur à la lumière et pour aucune autre propriété. Il faudra voir si ces formulations seront capables de satisfaire l'autre propriété recherchée, à savoir la nécessité d'atteindre une température de rétrécissement élevée, d'où une efficacité élevée d'anti-rétrécissement.

IV.3.2.5. Copolymères tannins – MUF, essais systématiques, essais en Résonance Paramagnétique Electronique (RPE) et désintégration des radicaux en fonction de la durée d'irradiation :

Les résultats obtenus pour les échantillons examinés sont présentés dans les tableaux IV.29., et IV.30.

Le traitement des données a été réalisé à l'aide du logiciel ORIGIN par l'équation :

$$Y = Y_0 + A_1 e^{(-(X-X_0)/t_1)} \quad (3)$$

Tableau IV.29. : Analyse RPE des essais 1 à 8 sur peaux juste salées et pré-tannées au chrome

Désignation		Chi^2	X_0	Y_0	A_1	$t_1 = \tau$ (min^{-1})	$\Delta L_{24}, \Delta L_{72}$
ES 1	**Mimosa pH 8 MUF 1 : 1.5**	0.00018	0	0.205	-0.202+/-0.013	5.92+/-0.95	-8.89 ; -9.9
ES 2	**Châtaignier C pH 8 MUF 1 : 1.5**	0.00044	0	0.25	-0.217+/-0.017	13.15+/-1.93	-8.22 ; -3.42
ES 3	**Châtaignier C pH 8 Lamelite MUF 1 : 2.5 + méthylal**	0.00012	0	0.20	-0.186+/-0.008	21.09+/-2.06	-18.42 ;-3.21
ES 4	**Châtaignier C pH 8 Lamelite MUF 1 : 2.5**	0.00013	0	0.498	-0.497+/-0.011	23.16+/-0.86	/
ES 5	**Mimosa pH 8 Lamelite MUF 1 : 2.5**	0.00138	0	0.479	-0.409+/-0.027	12.11+/-1.60	/
ES 6	**Mimosa pH 8 Lamelite MUF 1 : 2.5 + méthylal**	0.00468	0	1.015	-0.972+/-0.066	14.56+/-1.61	-2.72 ; -0.06
ES 7	**Mimosa pH 9.5 MUF 1 : 2.5**	0.00409	0	0.687	-0.582+/-0.050	12.16+/-2.11	-4.32 ; -1.11
ES 8	**Mimosa pH 9.5 MUF 1 : 1.8**	0.00085	0	0.486	-0.428+/-0.020	13.93+/-1.37	23.13;24.26
ES WB 1 à 8 (sur Wet Blue)		/	/	/	/	/	/

Tableau IV.30. : Analyse RPE des cuirs n° 1 à 30

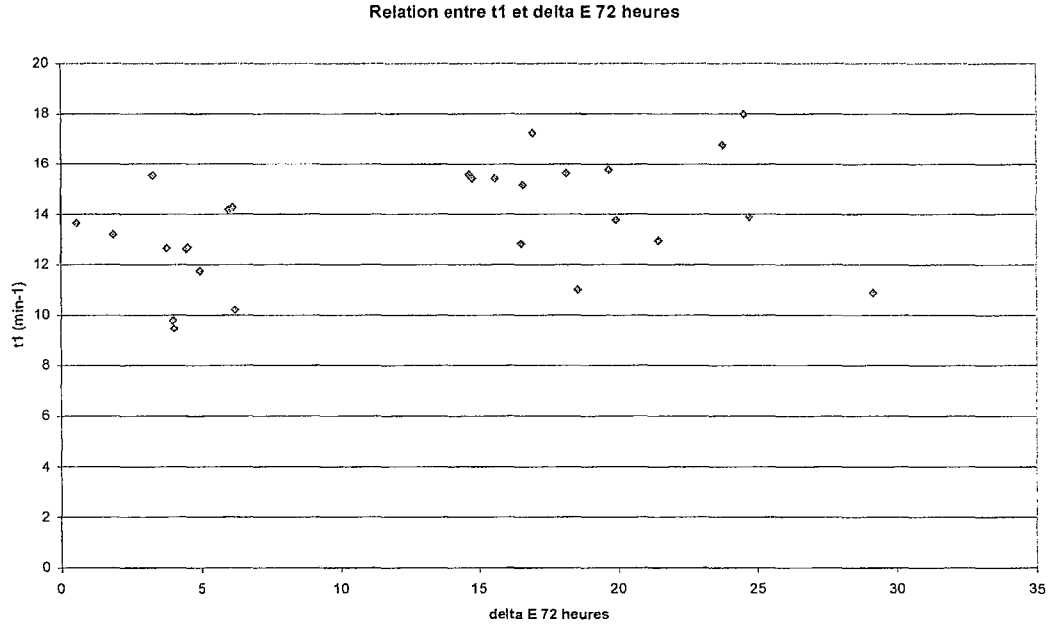
Désignation	Chi²	X_0	Y_0	A_1	$t_1 = \tau$ (min^{-1})
1	0.00552	0	0.88	-0.753+/-0.056	10.22+/-1.6
2	0.00294	0	0.534	-0.432+/-0.039	12.70+/-2.50
3	0.00511	0	0.765	-0.648+/-0.054	9.46+/-1.71
4	0.00454	0	1.06	-0.938+/-0.047	15.42+/-1.72
5	0.00369	0	0.996	-0.886+/-0.042	15.57+/-1.67
6	0.00138	0	0.562	-0.492+/-0.026	15.76+/-1.87
7	0.00787	0	1.401	-1.250+/-0.063	13.89+/-1.54
8	0.0051	0	1.071	-0.997+/-0.065	10.89+/-1.28
9	0.0009	0	0.65	-0.597+/-0.020	16.77+/-1.32
10	0.003	0	0.85	-0.746+/-0.038	15.16+/-1.74
11	0.00079	0	0.559	-0.509+/-0.019	15.62+/-1.34
12	0.00056	0	0.329	-0.291+/-0.017	11.12+/-1.44
13	0.00025	0	0.252	-0.223+/-0.011	13.20+/-1.49
14	0.00087	0	0.375	-0.335+/-0.021	12.66+/-1.70
15	0.00101	0	0.371	-0.318+/-0.023	12.64+/-1.94
16	0.00031	0	0.267	-0.234+/-0.013	13.65+/-1.63
17	0.00047	0	0.252	-0.210+/-0.015	15.53+/-2.52
18	0.00104	0	0.328	-0.268+/-0.023	14.18+/-2.66
19	/	/	/	/	/
20	/	/	/	/	/
21	/	/	/	/	/
22	0.00694	0	1.319	-1.181+/-0.060	12.96+/-1.42
23	0.00283	0	0.970	-0.89+/-0.04	13.77+/-1.26
24	0.00063	0	0.523	-0.479+/-0.017	17.99+/-1.47
25	0.00153	0	0.51	-0.465+/-0.035	9.80+/-1.29
26	0.00342	0	0.669	-0.55+/-0.04	14.28+/-2.19
27	0.0036	0	0.693	-0.581+/-0.043	11.75+/-1.77
28	0.00471	0	0.963	-0.827+/-0.046	17.24+/-2.05
29	0.00357	0	0.87	-0.755+/-0.042	12.83+/-1.47
30	0.0028	0	0.883	-0.781+/-0.036	15.42+/-1.50

Chi² est une valeur statistique de conformité, moyenne pondérée d'écarts quadratiques entre les valeurs expérimentales et les valeurs modélisées. Plus Chi² sera petit, plus fidèle sera la modélisation à la réalité.

Dans le tableau IV.29. sont présentés les résultats exprimés par l'équation ci-dessus pour les cuirs tannés en deux bains successifs et maintenus à pH alcalin, à savoir les cuirs ES1 à ES 8 . La valeur de la constante de temps τ permet la comparaison de l'efficacité des différents copolymères vis à vis de leur stabilité à la formation des radicaux et leur capacité à rendre le cuir également résistant à la formation des radicaux induits par la lumière. Cette constante pourrait aussi être utilisée comme mesure du vieillissement à la lumière d'un matériau,

directement au niveau moléculaire et l'analyse au niveau moléculaire a davantage de signification que der simples méthodes de perception visuelle chromatique et colorimétrique. Dans ce tableau, seules les expériences de tannage direct et total sur les peaux salées permettent de réaliser des mesures, puisque les expériences de re-tannage sur peau pré-traitées au chrome (wet blue) donnent des résultats complètement faussés, pour lesquels l'effet paramagnétique est masqué par la présence du métal chrome. Des règles élémentaires ont besoin d'être exposées ici pour faciliter la compréhension et l'interprétation des résultats. Plus la valeur de la constante τ est élevée, plus la formation des radicaux est lente. Comme dans le cas du tannage à l'acide acrylique (voir paragraphe IV.3.1.2.), il est impossible d'établir une relation entre la stabilité du cuir au vieillissement à la lumière et les valeurs caractéristiques obtenues en RPE et, pat conséquent, on ne peut en aucun cas affirmer que le cuir est plus ou moins stable à la lumière suivant la valeur de τ, comme on peut le constater en visualisant la dispersion des points expérimentaux de la figure IV.46. Une courbe de régression possédant un coefficient de corrélation suffisamment significatif ne pourrait pas être établie entre la valeur de τ et les valeurs expérimentales de ΔL et ΔE après 24 et 72 heures d'irradiation UV. Il semble que la valeur de τ est un facteur parmi d'autres et cela ne va pas influer sur les valeurs que ΔL et ΔE vont finalement prendre.

Figure IV.46. : Essai de corrélation entre τ (t1) et $\Delta E_{72\,h}$ pour les cuirs 1 à 30



La dispersion des points observée sur le graphe IV.46. lorsque l'on tente de corréler τ et ΔE peut être prise en exemple pour illustrer ce point : il y a deux zones nettement séparées, où les deux paramètres semblent être liés mais pas forcément correctement. Pour le cuir traité à l'aide du tannin de châtaignier, les valeurs de ΔE varient sans que la valeur de τ ne change. Il y a une corrélation plus marquée et une variation dans le cas des tannins polyflavonoïdes (les valeurs les plus hautes du graphe) pour lesquels une diminution de la valeur de ΔE correspond à une augmentation de la valeur de τ, mais la grande dispersion des points rapportée sur 30 échantillons a un coefficient de corrélation juste supérieur à 0.3. Il est alors clair que les deux valeurs, déduites de différentes techniques analytiques, peuvent parfois décrire des propriétés similaires, sans jamais se contredire, les informations apportées par τ représentant seulement un sous-ensemble minuscule des propriétés déduites des valeurs de ΔL et ΔE. Des études précédentes [*Noferi et al., 1997*] ont montré qu'une mesure de la capacité antioxydante et stabilisante du tannin dépend se son aptitude à former des radicaux soit par réaction de transfert soit par irradiation. Le comportement du cuir traité par le tannin semble présenter la même tendance que celle obtenue pour l'extrait de tannin seul [*Noferi et al., 1997*]. En principe, plus la valeur de τ est faible, plus la formation des radicaux devrait être rapide et par conséquent plus le matériau serait stable à la lumière, mais la relation n'est pas du tout vérifiée dans le cas de l'étude des cuirs. De même, l'étude au paragraphe IV.3.1.2. a montré qu'une diminution de la quantité de matériau utilisé pour le traitement de la peau diminue également de manière prononcée la valeur de τ, indiquant que le tannin est capable d'absorber et de stabiliser les radicaux libres formés.

Le même discours que celui effectué sur la corrélation de ΔL et ΔE avec τ est valide pour la corrélation de $I_0 - I$ et autres paramètres similaires.

Comme pour l'étude des copolymères tannins - acide acrylique, (voir paragraphe IV.3.1.2.), il nous est encore une fois impossible d'établir une corrélation entre la résistance au vieillissement à la lumière des cuirs et les résultats obtenus en RPE, notamment par la détermination de la constante τ .

IV.3.2.6. Copolymères tannins – MUF, essais systématiques, température de rétrécissement et effet d'anti-rétrécissement pour copolymères tannin / MUF :

Les résultats obtenus pour le test de détermination de la température de rétrécissement sont présentés en tableau IV.31.

Tableau IV.31. : Température de rétrécissement des cuirs dont le pH final du bain de tannage est de 5

Température de rétrécissement (°C)			
% résine MUF (n° des cuirs correspondants)	**10**	**25**	**50**
Châtaignier C, MUF (1 : 2,5 - 47 / 53) (31,32,33)	77	78	79
Châtaignier C, MUF (1 : 1,8 - 47 / 53) (34,35,36)	67	76	87
Châtaignier C, MUF (1 : 1,8 - 30 / 70) (49,50,51)	72	73	75
Châtaignier C, MUF (1 : 2,5 - 20 / 80) (61,62,63)	69	71	75
Châtaignier C, MUF (1 : 1,5 - 47 / 53) (1,2,3)	75	81	84
Châtaignier C, MUF (1 : 2,5 - 30 / 70) (76,77,78)	71	73	78
Châtaignier C, MUF (1 : 1,8 - 20 / 80) (82,83,84)	70	75	76
Châtaignier C, MUF (1 : 1,2 - 47 / 53) (94,95,96)	75	75	75
Mimosa, MUF (1 : 2,5 - 47 / 53) (37,38,39)	89	**90**	**92**
Mimosa, MUF (1 : 1,8 - 47 / 53) (40,41,42)	81	88	**92**
Mimosa, MUF (1 : 1,8 - 30 / 70) (52,53,54)	77	84	87
Mimosa, MUF (1 : 2,5 - 20 / 80) (58,59,60)	76	**91**	**92**
Mimosa, MUF (1 : 1,5 - 47 / 53) (7,8,9)	85	88	**91**
Mimosa, MUF (1 : 2,5 - 30 / 70) (73,74,75)	83	87	89
Mimosa, MUF (1 : 1,8 - 20 / 80) (85,86,87)	80	88	**90**
Mimosa, MUF (1 : 1,2 - 47 / 53) (88,89,90)	86	86	86
Quebracho, MUF (1 : 1,8 - 47 / 53) (43,44,45)	81	89	**90**
Quebracho, MUF (1 : 2,5 - 47 / 53) (46,47,48)	79	86	89
Quebracho, MUF (1 : 1,8 - 30 / 70) (55,56,57)	80	83	86
Quebracho, MUF (1 : 1,5 - 47 / 53) (64,65,66)	81	83	86
Quebracho, MUF (1 : 2,5 - 20 / 80) (67,68,69)	81	82	83
Quebracho, MUF (1 : 2,5 - 30 / 70) (70,71,72)	83	83,5	84
Quebracho, MUF (1 : 1,8 - 20 / 80) (79,80,81)	81	85	87
Quebracho, MUF (1 : 1,2 - 47 / 53) (91,92,93)	79	**91**	**92**
Chrome seul (Wet Blue)	**92**		
Châtaignier C seul (contrôle)	61		
Mimosa seul (contrôle)	65		
Quebracho seul (contrôle)	65		

Le premier résultat qui est immédiatement évident est que dans le cas de la proportion massique 50 : 50 sur tannin végétal sec : résine MUF sèche, il y a plusieurs formulations qui ont des températures de rétrécissement similaires aux peaux séchées de type « wet blue », pré-

tannées au chrome (4.8 % de chrome sur la masse de peau humide), à savoir 90°C-92°C. Ceci est un résultat très positif. Il faut néanmoins rappeler que cette valeur de 92°C obtenue pour le tannage au chrome est propre à notre système expérimental et que le dispositif ne permet pas d'atteindre une température supérieure, alors que la valeur normalement atteinte dans le cas du tannage au chrome est supérieure à 100°C. De plus, il y a plusieurs formulations pour lesquelles la température de rétrécissement est très proche de ce que l'on obtient pour la peau séchée de type « wet blue » (contrôle) mais à des proportions massiques de 75 : 25 tannin végétal sec : résine MUF sèche, et il y a même une formulation qui atteint une température de rétrécissement de 89°C à une proportion massique de 90 : 10 tannin végétal sec : résine MUF liquide. Il y a aussi un certain nombre de formulations à considérer, capables de surpasser le principal défaut des tannins végétaux en relation au tannage au chrome. Les tendances générales émanant du tableau IV.31. sont les suivantes :

Les tannins polyflavonoïdes sont plus efficaces que le tannin hydrolysable de châtaignier, le tannin de mimosa présentant en général une température de rétrécissement légèrement plus élevée que dans le cas du tannin de quebracho. Cette différence entre les tannins flavonoïdes et hydrolysables est logique si on considère que (i) le tannin et la résine MUF peuvent coréagir par interaction des groupes méthylols de la résine MUF avec les noyaux phénoliques réactifs des tannins, et que (ii) les tannins flavonoïdes sont de loin beaucoup plus réactifs que les tannins de châtaignier vis à vis des groupes méthylols. Ceci signifie qu'il y a davantage d'interactions entre les tannins végétaux flavonoïdes et la résine MUF pendant et après le tannage de la peau que dans le cas du tannin de châtaignier, et qu'il y a une plus grande proportion de copolymérisation et de formation de réseaux entre les deux matériaux que dans le cas du tannin de châtaignier qui réagit plus lentement. Dans les tannins hydrolysables, le degré de formation de réseaux d'interpénétration pendant le traitement est susceptible d'être plus faible que pour les tannins flavonoïdes. Il doit être souligné qu'un des cuirs produits traités par 50 : 50 châtaignier : résine MUF présente encore une excellente température de rétrécissement de 87°C, pas très éloignée de celle obtenue pour le cuir tanné au chrome.

Pour visualiser à nouveau d'un seul coup d'œil l'influence de certains paramètres sur la température de rétrécissement, des courbes de l'augmentation de la température de rétrécissement en fonction du pourcentage de résine MUF sont présentées en figures 11 et 17 des Annexes 3J, et IV.47. à IV.51.

Figure IV.47. Tendance des températures de rétrécissement pour des cuirs utilisant le tannin de mimosa et différentes formulations de résine MUF à pH 5

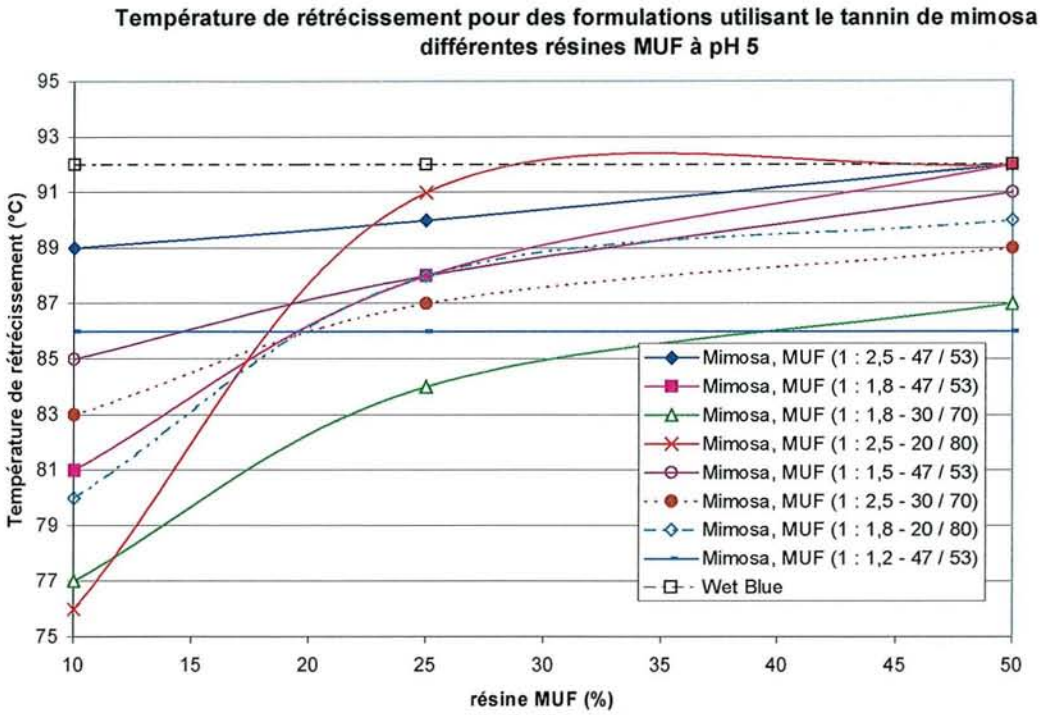
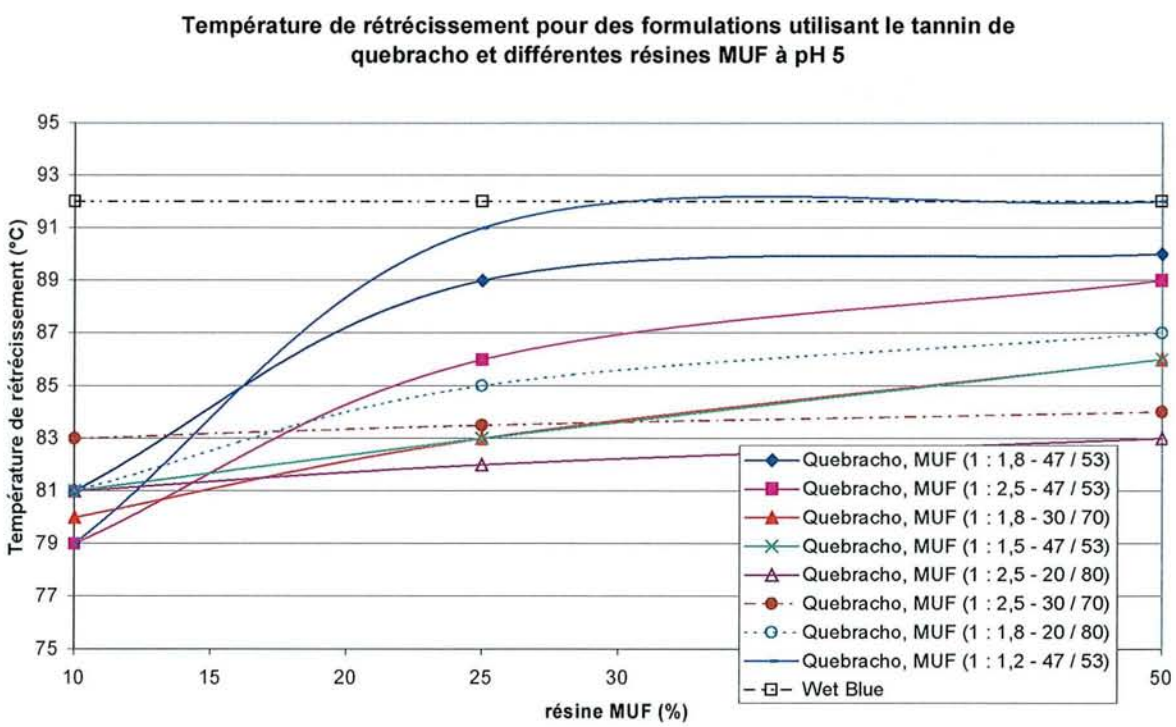


Figure IV.48. : Représentation des températures de rétrécissement pour des cuirs utilisant le tannin de quebracho et différentes formulations de résine MUF à pH 5



En figures IV.47. et IV.48., les principales différences entre les formulations de résine MUF sont présentées, en ce qui concerne l'augmentation de la température de rétrécissement pour les tannins de quebracho et de mimosa. Il est intéressant de constater que, pour chacun des deux tannins, une formulation présente la même température de rétrécissement que celle du cuir tanné au chrome (contrôle) avec seulement un pourcentage de 25 % de résine MUF, et plusieurs autres formulations très proches de la température de rétrécissement du contrôle. Les formulations à base de tannin de mimosa donnent des températures de rétrécissement relativement plus élevées que celles à base de tannin de quebracho. Ceci ne signifie en aucun cas que le tannin de mimosa est meilleur, mais cela veut simplement dire que le tannin de mimosa est plus « tolérant » et accepte plus de variations de formulations que le quebracho. Il est intéressant de constater que les deux courbes les plus hautes sur le graphe dans le cas du tannin de quebracho ont des ratios molaires de résine MUF radicalement différents (1.8 et 1.2) mais le même pourcentage massique M : U (47:53). Cela indiquerait que dans le cas du tannin de quebracho, ce dernier paramètre semble être le plus important en ce qui concerne la résine MUF pour contrôler la température de rétrécissement. Dans le cas du tannin de mimosa, 5 des 6 courbes considérées ont un ratio molaire élevé de résine MUF (trois sont à 2.5 et deux à 1.8) indiquant que ceci est le paramètre le plus important pour le tannin de mimosa pour déterminer la température de rétrécissement. Le pourcentage massique M : U semble avoir moins d'importance dans le cas du mimosa avec un pourcentage de 47 : 53 pour la moitié des 6 courbes hautes mais les pourcentages 20 : 80 et 30 : 70 donnent aussi de bons résultats. Ceci confirme à nouveau le fait que d'excellentes combinaisons peuvent être obtenues pour les deux tannins, le tannin de mimosa étant juste un peu plus flexible et facile à utiliser en formulation. Ceci indique que le tannin de mimosa utilisé est plus résistant à l'eau dans le réseau et donc que la proportion de mélamine est beaucoup moins importante pour la performance finale, alors que le tannin de quebracho est beaucoup plus sensible à l'eau et c'est donc la proportion de mélamine dans la formulation qui est déterminante. Ceci est logique puisque le tannin de quebracho utilisé (Indusol Ato) est fortement sulfité (à hauteur de 10%) et, de ce fait, est beaucoup plus sensible à l'attaque par l'eau dans le réseau final par rapport à un réseau basé sur le tannin de mimosa qui est seulement sulfité à un niveau de 1 %. Le tannin proprement dit n'a pas besoin d'une formulation de résine MUF ou autre, mais la manière dont le tannin utilisé a été prétraité détermine quel type de résine MUF est nécessaire pour obtenir des performances optimales en terme d'effet anti-rétrécissement.

Figure IV.49. : Représentation des températures de rétrécissement pour des cuirs utilisant des résines de rapport massique M : U 47 : 53 et de différents rapports molaires et différents tannins

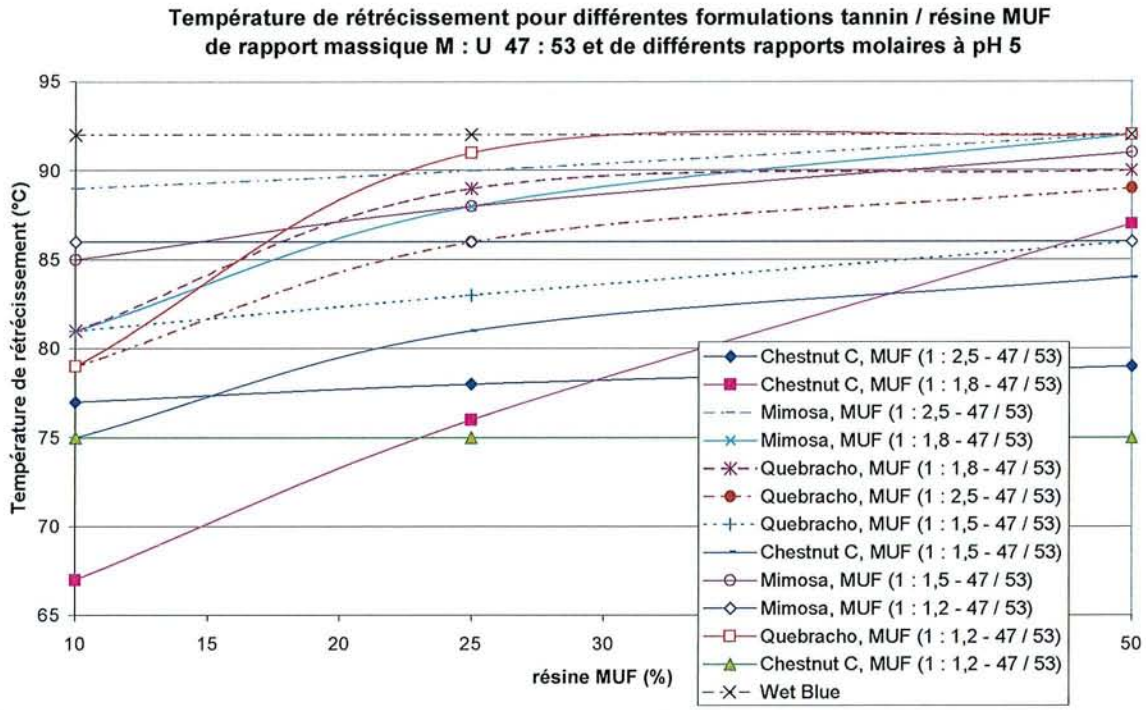


Figure IV.50. : Représentation des températures de rétrécissement pour des cuirs utilisant des résines de rapport massique M : U 30 : 70 et différents rapports molaires et différents tannins

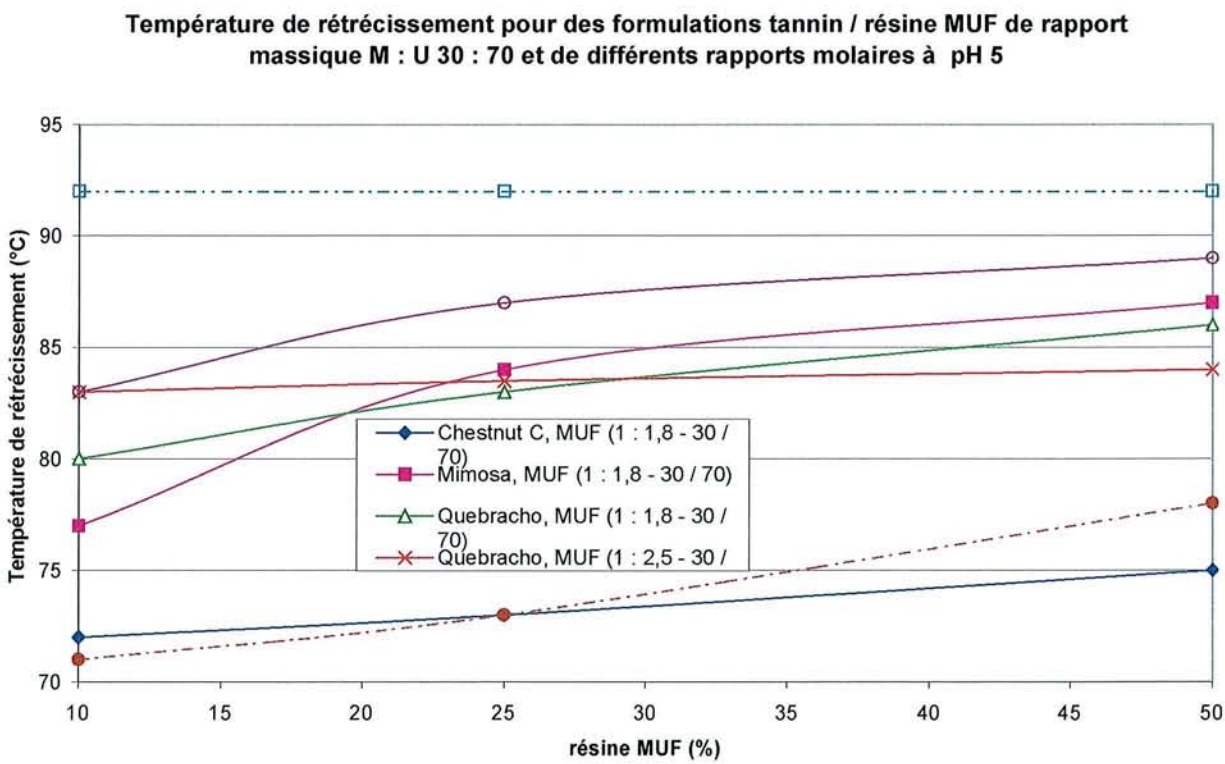
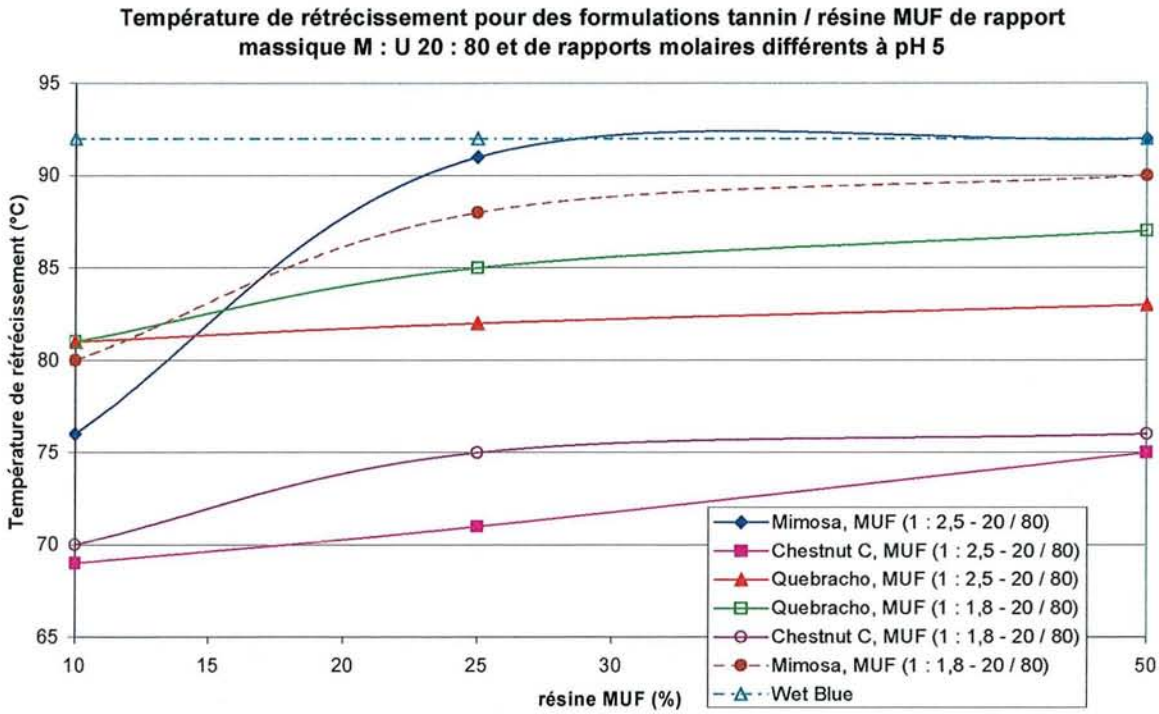


Figure IV.51. : Représentation des températures de rétrécissement pour des cuirs utilisant des résines de rapport massique M : U 20 : 80 et de différents rapports molaires et différents tannins



S.C.D. - U.H.P. NANCY 1
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES
Rue du Jardin Botanique - BP 11
54601 VILLERS-LES-NANCY Cédex

Les figures IV.49 à IV.51. montrent que les résines MUF de pourcentage massique 47 : 53 et 20 : 80, en particulier 47:53, ont de meilleures résultats pour des proportions de mélamine plus faibles que les résines MUF 30 : 70 en ce qui concerne l'effet anti- rétrécissement. Même si cela peut paraître étonnant au premier abord, il y a en réalité une raison bien définie expliquant ce comportement. Pour la proportion massique la plus élevée de mélamine (47 : 53), un réseau de tannage plus étroit et résistant est formé. Ainsi, une densité d'enchevêtrement élevée entre la résine MUF et la peau conduit à la production d'un cuir moins sensible à tout rétrécissement induit par la chaleur et de ce fait, la température de rétrécissement est augmentée. Pour un taux de mélamine plus faible (20 : 80), le réseau formé est plus flexible et plus élastique permettant une meilleure dissipation de l'énergie viscoélastique lorsqu'une contrainte extérieure est appliquée. Ceci conduit également à une température de rétrécissement plus haute, pour une raison complètement différente de celle du cas 47 : 53. Le cas 30 : 70 est le pire, très difficilement exploitable, puisque c'est un compromis entre les deux cas extrêmes (il ne peut pas y avoir de synergie entre les deux mécanismes radicalement opposés) ni l'un ni l'autre des deux mécanismes, conduisant alors à obtenir une température de rétrécissement moins élevée.

La tendance intéressante de toutes les figures 11 et 17 des Annexes 3J et IV.47. à IV.51. est l'allure des courbes de température de rétrécissement, à quelques exceptions près, évoluant de manière asymptotique vers la valeur obtenue dans le cas du cuir tanné au chrome.

IV.3.2.7. Copolymères tannins – MUF, essais systématiques, combinaison des propriétés de vieillissement à la lumière et d'effet d'anti - rétrécissement en terme de performances :

En comparant les résultats des tableaux IV.28. et IV.31., il est possible de dégager plusieurs formulations pour lesquelles ΔL (stabilité à l'assombrissement / éclaircissement), ΔE (stabilité à la couleur / au rougissement) après 72 heures d'exposition, et les températures de rétrécissement élevées (résistance au rétrécissement et capacité d'anti - rétrécissement) sont atteintes simultanément. Elles pourraient donc être utilisées avec succès comme substituts du chrome dans le tannage. Le tableau IV.32. regroupe l'ensemble de ces formulations :

Tableau IV.32. : Formulations des cuir les plus performantes en termes de résistance à la lumière de la couleur et de la clarté et de température de rétrécissement par ordre décroissant de performance

Numéro de la formulation du cuir	**Désignation complète de la formulation**	**ΔL (72 H)**	**ΔE (72 H)**	**Température de rétrécissement (°C)**
36	Châtaignier / MUF (1:1.8, 47/53) 50/50	-0.37	2.58	87
42	Mimosa / MUF (1:1.8, 47/53) 50/50	-12.31	17.18	92
39	Mimosa / MUF (1:2.5, 47/53) 50/50	-13.71	19.09	92
23	Mimosa / MUF (1:1.2, 47:53) 75/25	-15.03	19.93	86
3	Châtaignier / MUF (1:1.5, 47/53) 50/50	-4	4.02	84
2	Châtaignier / MUF (1:1.5, 47/53) 75/25	-4.27	4.5	82

72	Quebracho/ MUF (1:2.5, 30:70) 75/25	-14.89	17.71	84
47	Quebracho/ MUF (1:2.5, 47:53) 75/25	-16.57	20.21	86
57	Quebracho/ MUF (1:1.8, 30/70) 50/50	-17.13	20.66	86
Contrôle châtaignier	Châtaignier C 22.5 % seul	-5.71	7.67	± 60
Contrôle mimosa	Mimosa seul	-13.45	20.38	± 65
Contrôle quebracho	Quebracho seul	-10.32	18.48	± 65
Contrôle chrome	« Wet blue » : chrome seul	Non significatif (couleur bleue)	Non significatif (couleur bleue)	92

Les cuirs numéros 42 (tannin de mimosa) et 36 (tannin de châtaignier) sont les meilleurs avec une légère différence de la balance des propriétés suivi de près par la formulation n° 39 (mimosa) puis un peu plus loin mais toujours très acceptables les formulations n° 47 (quebracho), 57 (quebracho) et 72 (quebracho). Il y a beaucoup d'autres formulations de mimosa et de quebracho qui sont capables de donner de bons résultats mais qui généralement ont tendance à être moins performants pour le ΔL et / ou ΔE, alors que les performances sont toujours excellentes en ce qui concerne la résistance au rétrécissement et la capacité d'anti – rétrécissement. En ce qui concerne le châtaignier, les formulations sont toujours excellentes pour le ΔL et le ΔE, ces formulations ont tendance à atteindre une température de rétrécissement beaucoup plus basse, ce qui constitue un inconvénient non négligeable à l'exception de la formulation n° 36 qui fait partie des trois meilleures formulations tous matériaux confondus.

Il est intéressant de noter que, même si la résine MUF de rapport massique 47 : 53 est celle à partir de laquelle on obtient 4 des formulations sur 6 des plus performantes, les formulations basées sur l'utilisation de résine MUF de pourcentage massique 30 : 70 plus économique donnent également des résultats excellents, spécialement dans le cas du tannin de quebracho. En ce qui concerne le ratio molaire, les ratios des résines MUF à 2.5 et 1.8 semblent être également efficaces avec 3 des 6 formulations les plus performantes. De plus, même si le pourcentage massique tannin végétal / résine MUF 50 / 50 est le plus performant, spécialement dans le cas du tannin de quebracho, le pourcentage massique tannin végétal / résine MUF de 75/25 donne également de très bons résultats, bien qu'il soit absolument

nécessaire pour un pourcentage aussi peu coûteux d'utiliser une résine MUF de haut ratio molaire (2.5).

IV.3.2.8. Copolymères tannins – MUF, essais systématiques, combinaison des meilleures performances concernant les propriétés de vieillissement à la lumière et de température de rétrécissement, analyse RPE :

Il a été décidé d'effectuer l'analyse RPE uniquement sur les échantillons de cuir dont les performances sont les meilleures en combinant la résistance à la lumière et la température de rétrécissement parmi les cuirs n° 1 à 99, dont les résultats sont rassemblés dans le tableau IV.33. suivant l'équation (3) (voir paragraphe IV.3.2.5.)

Tableau IV.33. : Analyse RPE des cuirs les plus performants en termes de vieillissement à la lumière et de température de rétrécissement

Désignation	Chi^2	X_0	Y_0	A_1	$t_1 = \tau$ (min^{-1})
36	0.00129	0	0.527	-0.453+/-0.025	13.50+/-1.45
39	0.00094	0	0.715	-0.655+/-0.020	19.50+/-1.23
42	0.00286	0	0.877	-0.794+/-0.039	12.04+/-1.23
47	0.00074	0	0.398	-0.348+/-0.021	8.15+/-1.0
57	0.00159	0	0.533	-0.455+/-0.029	11.94+/-1.45
72	0.00015	0	0.24	-0.215+/-0.008	13.21+/-1.02
Mimosa seul, contrôle	0.00092	0	0.511	-0.449+/-0.020	17.19+/-1.56
Quebracho seul, contrôle	0.00052	0	0.326	-0.278+/-0.016	13.95+/-1.55

Chi^2 est une valeur statistique de conformité, moyenne pondérée d'écarts quadratiques entre les valeurs expérimentales et les valeurs modélisées. Plus Chi^2 sera petit, plus fidèle sera la modélisation à la réalité.

A priori, la valeur de τ la plus faible, signifiant que la formation des radicaux est la plus rapide est obtenue pour le cuir n° 47, tannin de quebracho / résine MUF rapport molaire 1 : 2.5, ratio massique 47 : 53, en proportion massique tannin / résine 75/25. La valeur de τ la plus élevée, correspondant à la formation la plus lente des radicaux est obtenue pour le cuir n° 39, correspondant à un copolymère tannin de mimosa / résine MUF de rapport molaire 1 : 2.5, de ratio massique 47/53 et de proportion tannin / résine MUF 50/50 à pH 5.

IV.3.2.9. Copolymères tannins – MUF, essais systématiques, autre étude du vieillissement à la lumière sur une très longue période par cellule de vieillissement de type SEPAP :

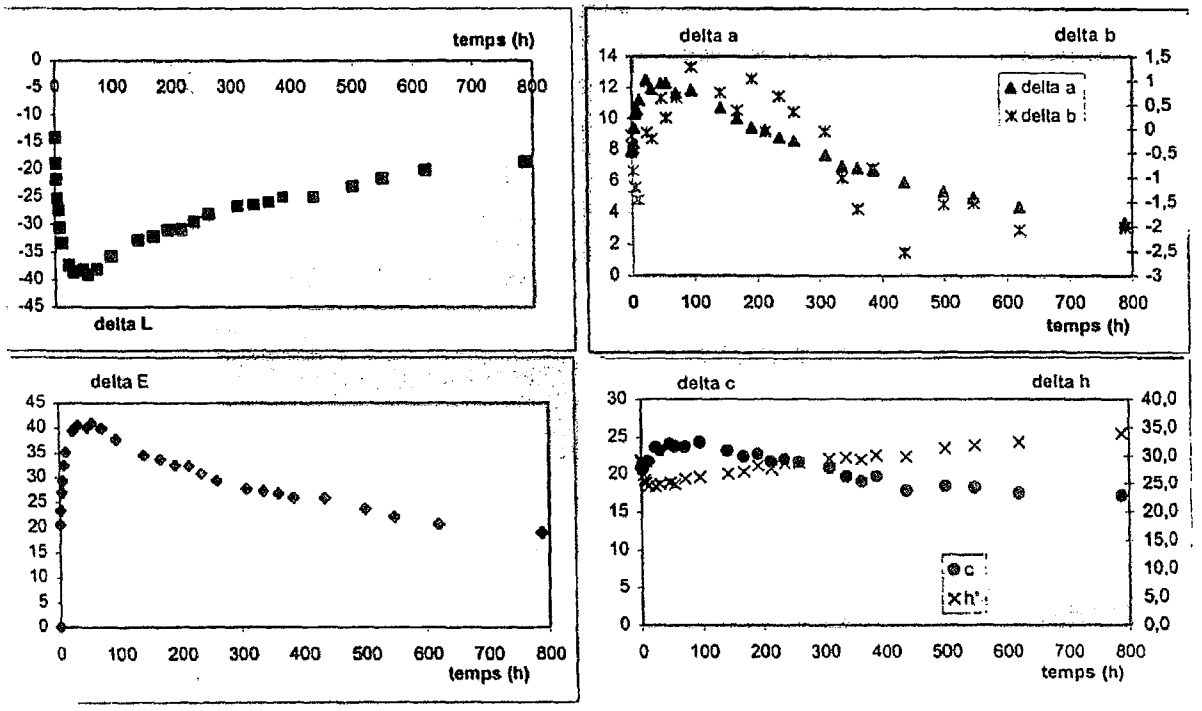
Parallèlement à l'étude du vieillissement à la lumière effectuée en QUV, d'autres essais de vieillissement à la lumière ont été effectués avec une cellule de vieillissement de type SEPAP. Des mesures de couleur à l'aide d'un spectrophotocolorimètre ont été prises régulièrement sur une période d'irradiation de l'ordre de 800 heures.

L'allure des courbes cinétiques de ΔL, ΔE, ΔC et Δa, Δb et Δh obtenues pour l'analyse de la série des cuirs systématiques en particulier a été représentée et étudiée. Les valeurs numériques exactes ainsi que les courbes correspondantes sont reportées.
La figure IV.52. montre un exemple du type de résultats et courbes obtenus :

Figure IV.52. : Etude du vieillissement en cellule SEPAP de l'échantillon de cuir n° 38, Mimosa / MUF de rapport molaire (M+U) : F 1 : 2.5, de rapport massique M/ U 47/53 ; proportion massique tannin / MUF 75/25, pH 5

échantillon 38

temps	L	a	b	delta L	delta a	delta b	c	delta E	h	h'
0	63,71	10,9	17,8	-14,18	7,84	-0,14	20,872	0,000	1,021	29,26
1	58,93	11,08	17,56	-18,96	8,02	-0,38	20,763	20,590	1,008	28,87
2	56,07	11,48	17,08	-21,82	8,42	-0,86	20,580	23,404	0,979	28,05
4	52,58	12,52	16,74	-25,31	9,46	-1,2	20,904	27,047	0,929	26,60
6	50,52	13,42	16,75	-27,37	10,36	-1,19	21,463	29,289	0,895	25,65
8	47,32	13,67	16,49	-30,57	10,61	-1,45	21,419	32,391	0,879	25,17
12	44,61	14,29	16,48	-33,28	11,23	-1,46	21,813	35,154	0,856	24,54
24	40,48	15,57	17,67	-37,41	12,51	-0,07	23,702	39,446	0,854	24,47
32	39,23	15,02	17,74	-38,66	11,96	-0,2	23,245	40,468	0,868	24,87
48	39,68	15,35	18,58	-38,21	12,29	0,64	24,101	40,143	0,880	25,22
56	38,86	15,35	18,18	-39,03	12,29	0,24	23,794	40,920	0,870	24,91
72	39,76	14,74	18,6	-38,13	11,68	0,66	23,732	39,884	0,901	25,80
96	42,1	14,89	19,22	-35,79	11,83	1,28	24,313	37,716	0,912	26,12
142	45,11	13,81	18,7	-32,78	10,75	0,76	23,247	34,506	0,935	26,78
168	45,67	13,1	18,33	-32,22	10,04	0,39	22,530	33,750	0,950	27,22
192	46,89	12,56	18,99	-31	9,5	1,05	22,768	32,440	0,986	28,26
214	47	12,39	17,89	-30,89	9,33	-0,05	21,762	32,268	0,965	27,65
236	48,37	11,88	18,63	-29,52	8,82	0,69	22,096	30,817	1,003	28,74
260	49,79	11,66	18,3	-28,1	8,6	0,36	21,699	29,389	1,004	28,75
310	51,2	10,73	17,9	-26,69	7,67	-0,04	20,870	27,770	1,031	29,53
337	51,5	10,01	16,93	-26,39	6,95	-1,01	19,668	27,309	1,037	29,70
362	51,97	9,91	16,3	-25,92	6,85	-1,64	19,076	26,860	1,025	29,35
386	52,77	9,79	17,13	-25,12	6,73	-0,81	19,730	26,019	1,052	30,13
436	52,84	9	15,42	-25,05	5,94	-2,52	17,854	25,868	1,042	29,86
500	54,85	8,43	16,4	-23,04	5,37	-1,54	18,440	23,708	1,096	31,40
548	56,29	8,04	16,42	-21,6	4,98	-1,52	18,283	22,219	1,115	31,96
620	57,79	7,42	15,87	-20,1	4,36	-2,07	17,519	20,671	1,133	32,47
788	59,35	6,43	15,93	-18,54	3,37	-2,01	17,179	18,951	1,187	34,01



Il est tout d'abord intéressant de constater que les trois mesures effectuées à 0, 24 et 72 heures d'irradiation en appareil de type QUV se placent en fait dans la première partie de la courbe d'évolution de la clarté en fonction du temps obtenue pour l'étude en cellule SEPAP et qu'en ce sens l'étude menée en appareil QUV, par son temps d'irradiation insuffisant, ne permet pas de décrire complètement le phénomène de vieillissement à la lumière des échantillons de cuir.

Un certain nombre de considérations intéressantes peut être émis à partir de ces courbes. La première est que dans le cas des meilleures formulations reportées ci-dessus, tels que le cuir n° 36 (à base de tannin de châtaignier) et le cuir n°42 (à base de tannin de mimosa), on constate un léger assombrissement dû à la variation de ΔL et de ΔE. Mais la variation n'est pas due au rougissement normal du tannin dans le cuir (ou en dehors du cuir) du fait de la formation bien connue des quinones des structures phénoliques du tannin. Ceci est montré par le paramètre Δa qui ne bouge pas du tout vers le rouge (valeur positive de Δa) mais plutôt le paramètre Δb qui bouge légèrement vers le jaune (valeurs positive de Δb). Cela signifie que pour les formulations ayant la meilleure stabilité de couleur et le meilleur comportement au vieillissement à la lumière, le traitement a été capable d'inhiber ou d'empêcher complètement la formation de structures de type quinone de la structure du tannin au niveau moléculaire et que ceci est la cause de la bonne résistance à la lumière de ces formulations. Quant aux raisons susceptibles de conduire à l'inhibition des structures de type quinone, une seule peut être envisagée. Seules les réactions des groupes méthylols de la résine MUF copolymérisés avec les sites de type ortho des groupes hydroxyles de la structure phénolique du tannin sont susceptibles de former des quinones, mais le type d'interaction mis en œuvre est indéfinissable au vu de la quantité limitée de données dont on dispose. Dans la plupart des formulations, même celles pour lesquelles le déplacement vers le rouge est évident en conséquence d'une augmentation suivie d'une diminution de Δa, la variation du paramètre Δb bougeant vers le jaune pour atteindre son maximum plus tard que Δa est probablement le cas de figure le plus inattendu de tous ces graphes. Le fait qu'un tel déplacement de Δb puisse être dû à la petite proportion de groupes hydroxyles de la structure phénolique toujours libres pour se réarranger en quinones semble plausible, avec leur faible concentration, traduite en déplacement dans le jaune plutôt que dans le rouge. La variation de couleur dépend alors pour le cuir expérimental de la capacité du système particulier tannin / résine MUF à bloquer d'une manière ou d'une autre le plus grand nombre de groupes hydroxyles de la structure phénolique potentiellement capables de se transformer en quinones. Ce n'est pas

particulièrement la présence du chrome Cette particularité n'est pas présente pour les cuirs traités au chrome de la série EW, simplement parce qu'il n'y a pas de groupes hydroxyles de la structure phénolique en présence et le changement de rouge à jaune donne des pics qui coïncident presque et dans certains cas plus intenses que ce qui a été obtenu en utilisant certaines des meilleures combinaisons tannin végétal + résine MUF.

Il est également intéressant d'évaluer à quel moment la valeur absolue de ΔL atteint sa valeur maximale absolue. Tout d'abord, une remarque importante est de constater que l'allure des courbes de ΔL en particulier est composée de deux effets : la réaction d'oxydation qui assombrit le cuir par formation des quinones en particulier, dont tenait compte uniquement l'étude de vieillissement menée en QUV suivie de la réaction de dégradation de la couleur qui rend le cuir plus clair. C'est la combinaison de ces deux tendances et des deux courbes les représentant qui donne le pic ΔL (et les pics pour les courbes des autres paramètres) (voir figure IV.52.).

En se basant sur des études effectuées en analyse RPE dans le cas de tannins polyflavonoïdes [*Masson et al., 1997*], il était intéressant d'essayer de modéliser la courbe expérimentale par une courbe d'équation connue représentant les deux phénomènes réactionnels décrits ci-dessus.
Le modèle appliqué est du type :

$$\mathbf{L = A \exp(-k_1 t) + B\,[\,1 - (k_2/(k_2-k_1))\exp(-k_1 t) + (k_1/(k_2-k_1))\exp(-k_2 t)\,]} \quad \mathbf{(4)}$$

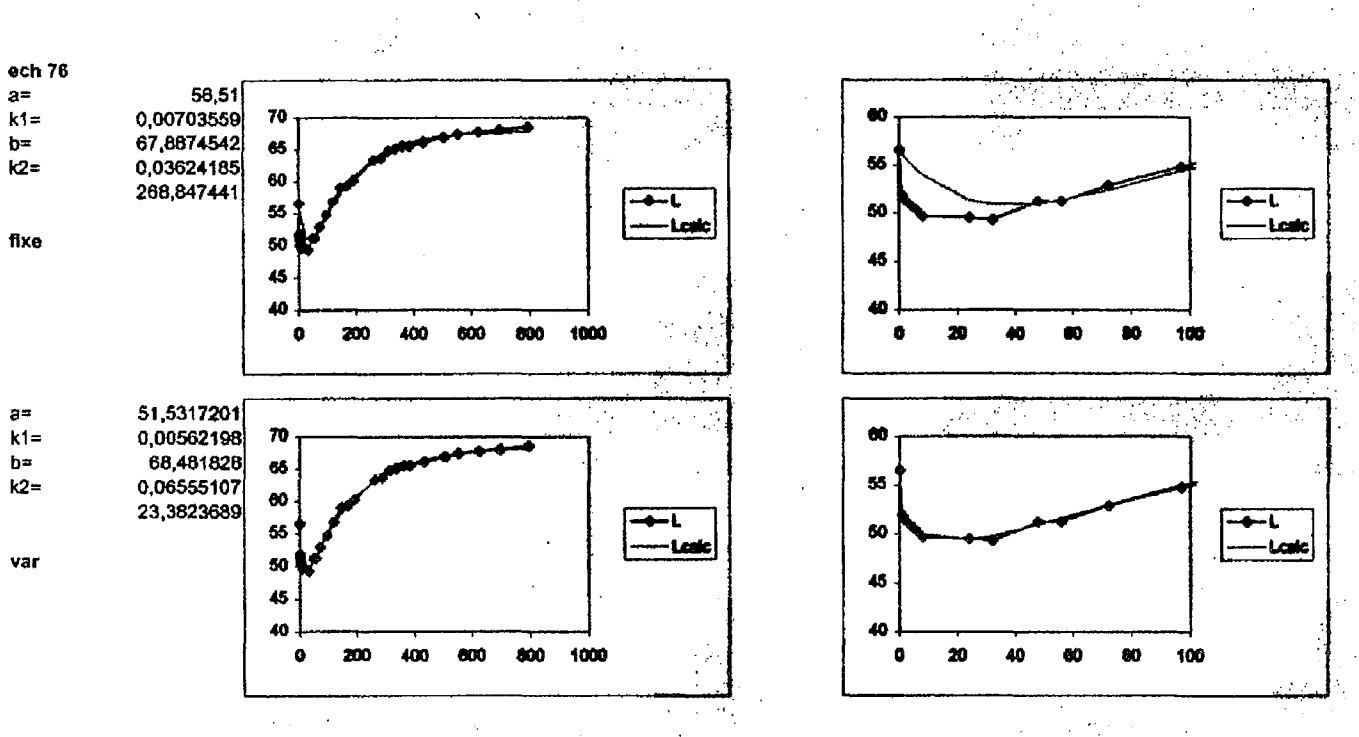
Où L est la clarté définie par le système CIELab, t le temps en heures et A, B, k_1 et k_2 sont les paramètres à déterminer.
La partie $\mathbf{A \exp(-k_1 t)}$ modélise la phase décroissante liée à la réaction d'oxydation et à la formation des quinones.
La partie $\mathbf{B\,[\,1 - (k_2/(k_2-k_1))\exp(-k_1 t) + (k_1/(k_2-k_1))\exp(-k_2 t)\,]}$ modélise la partie croissante finale liée au phénomène de dégradation de la couleur du cuir.

On détermine les paramètres A, B, k_1 et k_2 par deux approches différentes :
Dans les deux cas, on impose à k_1 et k_2 d'être positifs

- On fixe la valeur initiale de L obtenue à t=0 puis on fait varier les paramètres jusqu'à minimiser l'erreur $\Sigma [(L_{\text{expérimentale}} - L_{\text{modélisée}})^2 \times \sqrt{t}]$ (on multiple par $\sqrt{t}$ pour minimiser l'importance des premières valeurs obtenues pour la phase décroissante).
- On ne fixe aucun paramètre au départ, l'étape de décroissance du début de courbe est en ce sens minimisée en comparaison avec la première méthode. Là encore, on fera varier les paramètres jusqu'à minimiser l'erreur $\Sigma [(L_{\text{expérimentale}} - L_{\text{modélisée}})^2 \times \sqrt{t}]$.

L'ensemble des échantillons de cuirs systématiques a été soumis à cet essai de modélisation.
La figure IV.53. en montre un exemple.

Figure IV.53. : Modélisations des courbes de clarté obtenues en vieillissement à la lumière en cellule SEPAP pour un temps d'exposition de l'ordre de 800 heures pour l'échantillon 76



Les courbes de la partie supérieure représentent la première modélisation pour laquelle on fixe la valeur de L obtenue à t=0 et les courbes de la partie inférieure concernent la seconde modélisation où on ne fixe aucun paramètre au départ.
Les courbes à droite représentent un agrandissement des courbes situées à gauche pour la période d'exposition située entre 0 et 100 heures.
Les paramètres A, B, k_1 et k_2 ont été déterminés et l'erreur commise a été calculée pour chaque modélisation et chaque échantillon.

On remarque que pour tous les échantillons étudiés, la deuxième méthode de modélisation, sans fixer la valeur initiale de L mais en imposant k_1 et k_2 positifs permet d'obtenir un modèle très proche des points expérimentaux avec une erreur beaucoup plus faible que dans le cas de la modélisation par la première méthode.
De plus, les modélisations les plus satisfaisantes et présentant une erreur faible (inférieur à 100) concernent toutes des échantillons tannés à l'aide du tannin de châtaignier C alors que les moins bonnes modélisations (erreur supérieure à 1000) représentent toutes (à une exception près) des échantillons tannés avec le tannin de mimosa.

Ceci peut également être vu dans le tableau 15 des Annexes 3K où l'on peut distinguer quel type de formulation a une influence réelle sur le pic de ΔL et dans quelle mesure il y a déplacement de ce pic. Le comportement de l'ellagitannin de châtaignier et du tannin polyflavonoïde de mimosa sont radicalement différents : le temps au bout duquel le pic de ΔL apparaît augmente dans le cas du châtaignier lorsque l'on passe d'une formulation de résine MUF de ratio molaire de l'ordre de1.2 à 1.5 jusqu'à des ratios molaires de l'ordre de1.8 à 2.5 alors que le temps diminue (donc le pic apparaît plus rapidement) lorsque le pourcentage massique M : U passe de 47 : 53 à 30 : 70 à 20 : 80. Ceci signifie que plus le pic apparaît tôt, plus la quantité de mélamine présente dans la résine MUF est basse. Ces deux effets sont plutôt marqués. Dans le cas du tannin de mimosa (et de quebracho), au contraire, le ratio molaire ne semble pas avoir d'influence sur le temps de déplacement du pic ΔL, mais ceci est influencé par le pourcentage massique M : U avec dans ce cas le pic de ΔL qui apparaît plus tôt lorsque l'on passe de M : U 47 : 53 à 30 : 70 à 20 : 80. Ce dernier effet est aussi marqué que dans le cas du tannin de châtaignier, et avec la même tendance.
Les proportions relatives de tannin et de résine MUF, au contraire, ne semblent pas avoir d'incidence sur le temps auquel le pic ΔL apparaît.
Que signifient ces différences et pour quelles raisons le temps d'apparition du pic ΔL est influencé par les caractéristiques de la résine MUF utilisée ? Une apparition plus rapide dans le temps du pic peut signifier que :

(i) l'oxydation en quinones est plus rapide et s'achève plus rapidement
(ii) ou la réaction de dégradation radicalaire du système est plus rapide
(iii) ou les deux

Ceci signifie que les ratios molaires de résine MUF élevés diminuent l'oxydation et la dégradation du tannin de châtaignier, alors qu'ils n'influent pas de manière flagrante sur les

tannins flavonoïdes, tandis que les résines MUF de contenu en mélamine plus bas accélère l'oxydation et la dégradation de tous les tannins végétaux testés. On commence alors à comprendre pourquoi ceci se passe et quels sont les paramètres qui influent au niveau moléculaire. Etant donné la réactivité nettement plus faible des noyaux phénoliques du tannin de châtaignier avec les groupes méthylols de la mélamine, une augmentation du ratio molaire favorisera leur coréaction. Cette coréaction, par occupation des sites réactifs phénoliques du tannin, diminue fortement la possibilité de former des quinones ou des méthides quinones ayant pour résultat de produire un assombrissement plus lent du cuir et par là ayant un effet très positif. L'effet n'est pas vraiment flagrant pour les tannins flavonoïdes parce que ces tannins sont très réactifs dans tous les cas avec les groupes méthylols de la résine MUF et ainsi, même les résines MUF de plus bas ratio molaire auront également un effet positif. Cette situation peut être perçue pour le tannin de châtaignier dans les cas où le temps d'apparition du pic ΔL est moitié du temps obtenu pour le tannin de mimosa, ce qui signifie que les quinones se forment plus rapidement dans le cas du châtaignier, mais à une intensité de pic plus faible que pour le mimosa (le tannin de châtaignier est un tannin très clair) comme on peut le déduire de la valeur actuelle de ΔL. Le fait que le tannin de châtaignier soit clair et que le tannin de mimosa soit plus foncé ne compte pas : le tannin de mimosa donne une meilleure stabilité à la lumière que le châtaignier mais une fois la résine MUF ajoutée, la plus grande amélioration est observée pour le châtaignier en conséquence de l'effet décrit. La formation des liaisons intermolécules est une des causes évidentes de ce phénomène : en effet, comme le taux de mélamine de la résine MUF est directement lié au niveau d'enchevêtrement du réseau, il est évident que, en considérant le fait que la proportion relative de mélamine, à savoir le pourcentage massique M:U, améliore la stabilité à la lumière de la couleur du cuir tanné à l'aide de tannin végétal, le réseau d'enchevêtrement devrait se trouver amélioré comme il l'est effectivement pour tous les types de tannin. Ce dernier effet est primordial puisqu'il affecte à la fois les tannins hydrolysables et flavonoïdes. Ceci indique que l'on dispose d'explications supplémentaires de nature moléculaire. L'effet supplémentaire est bien sûr que pour une teneur plus élevée en mélamine de la résine MUF, la formulation sera davantage résistante à l'eau et le réseau formé plus résistant, et les réactions de dégradation seront susceptibles d'être plus lentes ou moins intenses, spécialement les réactions de dégradation ioniques et tout particulièrement en début de test. Comme les tannins une fois qu'ils ont réagi avec la résine MUF apportent une excellente contribution à la fois à la force du réseau et également à la résistance à l'eau, la diminution de la quantité de résine MUF mélangée au tannin n'occasionnera aucun effet puisque, de manière proportionnelle, on diminue la mélamine en

diminuant la proportion de résine MUF : le nombre de liaisons résine MUF – tannin augmente proportionnellement également, et la résistance, le niveau d'enchevêtrement du réseau et la résistance à l'eau restent pratiquement inchangés. On doit souligner le fait que la mélamine doit être liée dans la résine MUF, et non pas libre, en excès et meilleure sera la formulation de la résine MUF, meilleurs seront les résultats, exactement pour les mêmes raisons. La mélamine non réagie ne contribuera pas ou que très peu à l'amélioration des résultats. Une formulation de résine MUF pauvre ou obsolète, en donnant un réseau plus fragile, conduira également à une moins bonne stabilité à la lumière des cuirs, comme il a été montré de manière évidente par les performances insuffisantes de la résine MUF commerciale Lamelite.

Une remarque intéressante émanant de ce qui a été dit précédemment est que la présence d'eau influence la dégradation du cuir. Ceci est bien connu bien sûr et est attribué à des réactions de dégradation radicalaire mais aussi enzymatique induites par l'activité de la flore fongique, comme c'est le cas pour le bois en présence d'eau, et qui est susceptible de déclencher le lessivage partiel des tannins végétaux liés uniquement par les forces secondaires au collagène (ce qui n'est bien sûr pas le cas du chrome). La présence et l'utilisation d'une formulation résistante et repoussant l'eau diminue également la dégradation due à ces effets.

IV.3.2.10. Analyse thermodynamique (TMA) classique, basée sur l'étude du module d'Young des échantillons de cuir et étude des propriétés de tenue à la chaleur des cuirs :

IV.3.2.10.1. Introduction :

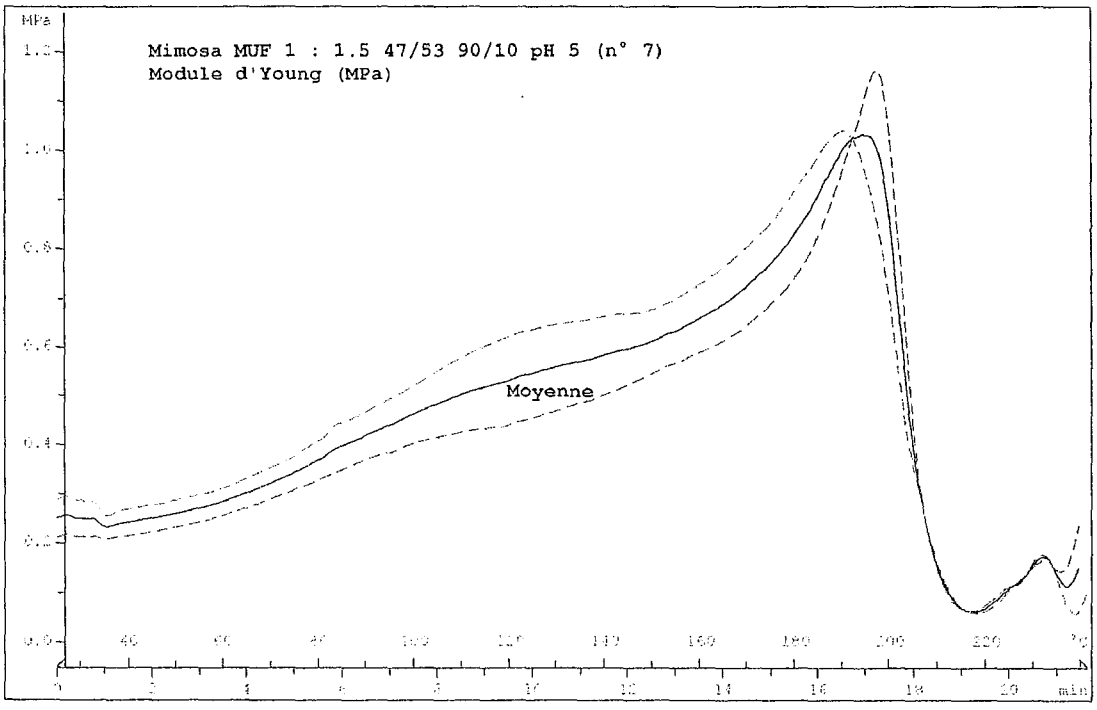
L'analyse thermodynamique en tension des différents échantillons de cuirs préparés a également été réalisée. Cette analyse a été effectuée dans l'espoir d'établir une relation mathématique entre certains paramètres fournis par la TMA et la température de rétrécissement du cuir produit. Cette approche a été envisagée et explorée avec la perspective principale de développer des méthodes différentes de celles utilisées jusqu'à présent dans l'industrie du cuir. Les résultats plutôt décourageants obtenus pour les copolymères tannins – acide acrylique avaient limité cette approche. En revanche, les tendances excellentes observées dans le cas du tannage tannin végétal / résine MUF ont encouragé à explorer cette voie. Il est cependant important de discuter à nouveau les quelques résultats obtenus pour les cuirs tannés avec le tannin seul, avec les déchets lignocellulosiques (Bretax) et avec certains cuirs tannés avec les copolymères tannins – acide acrylique de manière à ce que les résultats

obtenus avec les systèmes tannin végétal / résine MUF puissent être clairement interprétés. Dans cette partie, la méthode classique d'étude du Module d'Young en fonction de la température a été envisagée.

IV.3.2.10.2. Résultats et discussion :

Les thermogrammes de TMA du module d'Young en traction en fonction de la température pour un gradient de température constant de 10°C/minute ont été représentés et étudiés et montrent que le thermogramme de tous les matériaux végétaux purs présente deux pics principaux suivis d'un troisième à une température beaucoup plus élevée.

Figure IV.54. : Thermogramme TMA d'un échantillon de cuir n° 7 , tannin de mimosa / résine MUF de rapport molaire 1 : 1.5 et de rapport massique 47/53, proportion tannin / résine MUF 90 / 10 à pH 5



L'étude précédente réalisée sur les cuirs tannés à l'aide des systèmes tannin / acide acrylique, et Bretax (lignosulfonate) présentent des thermogrammes TMA pour lesquels les deux premiers pics coïncident pratiquement (seul un épaulement indique la présence d'un deuxième pic, l'apparence étant principalement celle d'un pic unique). Les cuirs tannés par le tannin standard de châtaignier C présentent deux pics très proches l'un de l'autre et les cuirs tannés avec les deux tannins flavonoïdes, mimosa et quebracho, présentent également deux pics mais bien séparés et distincts l'un de l'autre. L'intensité relative des pics et par là les valeurs du

module d'Young obtenues et la température à laquelle ces pics apparaissent sont d'un intérêt tout particulier (voir tableau IV.34.).

Tableau IV.34. : Résultats obtenus en TMA en essai de traction pour les valeurs des pics du Module d'Young et des températures correspondantes pour des échantillons de cuirs tannin / résine MUF les plus performants en termes de vieillissement à la lumière et de température de rétrécissement en comparaisons avec les cuirs « contrôles »

Echantillon testé	Température 1er pic (°C)	MOE 1er pic (MPa)	Température 2ème pic (°C)	MOE 2ème pic (MPa)	Température 3ème pic (°C)	MOE 3ème pic (MPa)
Peau salée, non tannée, contrôle	50	2.3	160	1.3	184	2.6
Bretax (lignosulfonate), contrôle	130	4.6	156	9	212	2.2
Châtaignier C seul, contrôle	150	25	160	25	220	7.8
Quebracho seul, contrôle	120	7.2	168	8	197	3.3
Mimosa seul, contrôle	108	6.6	155	6.3	207	2.2
Chrome, (Wet Blue)	120	1.1	190	1.32	218	1.2
Mimosa/MUF N° 42	120	0.7	185	0.85	237	0.4
Châtaignier C / MUF, N° 36	117	2.9	163	2.4	220	1.0
Mimosa / MUF, N° 39	106	0.95	172	1.0	217	0.7
Quebracho / MUF, N° 47	/	/	205	2.0	239	0.25

Les résultats du tableau IV.34. indiquent que dans le cas des structures les plus simples comme le Bretax et un tannin hydrolysable comme le châtaignier C, la position et l'intensité du premier pic témoignent de l'efficacité du tannage. En effet, un matériau plus flexible conduit à l'obtention d'un pic d'intensité plus petite et à une dispersion beaucoup plus efficace de l'énergie viscoélastique du matériau. Lorsque l'on passe du Bretax au châtaignier, on remarque une transition très marquée entre le premier pic, d'intensité faible et le second

pic, d'intensité beaucoup plus conséquente dans le cas du Bretax, à deux pics d'intensités égales dans le cas du châtaignier. Le module d'Young du cuir tanné à l'aide du tannin de châtaignier est également beaucoup plus élevé que celui du cuir tanné au Bretax indiquant que le tannin de châtaignier donne un cuir beaucoup moins flexible que le cuir tanné au Bretax, ce qui est effectivement le cas. C'est néanmoins le pic à la température la plus basse qui s'est déplacé vers une température plus élevée. Ainsi, en comparant les matériaux, et en particulier l'information que le premier pic du thermogramme fournit, trois paramètres sont importants pour définir ce qui a lieu : la valeur du module d'Young du pic et la température à laquelle le pic apparaît, plus cette température est élevée, moins l'intensité de la valeur du module d'Young est élevée et plus le cuir est élastique, résistant et solide. Le troisième paramètre est l'intensité relative du premier pic en relation avec le deuxième, plus l'intensité du premier pic sera élevée par rapport à l'intensité du deuxième, meilleur sera le cuir, mais il n'est pas possible de définir précisément cet effet avec le peu de données dont on dispose. Dans le cas du Bretax, les premier et deuxième pics sont très éloignés l'un de l'autre, comme on peut le constater sur le thermogramme de TMA (voir paragraphe IV.3.1.3.) et dans le tableau IV.34. au vu des températures.

La température correspondante au deuxième pic ne semble pas changer énormément, exceptée pour le cuir tanné au chrome. Ce devrait être alors la température (et définitivement pas l'intensité au vu de la valeur très faible du module d'Young dans le cas du cuir tanné au chrome) correspondante au deuxième pic qui pourrait être liée à la température de rétrécissement du cuir. Le cuir tanné au chrome donne une température de rétrécissement beaucoup plus élevée que celle obtenue pour des cuirs tannés avec des matériaux végétaux, et la température du second pic se distingue par le fait qu'elle est beaucoup plus élevée dans le cas du cuir tanné au chrome (190°C contre des valeurs comprises entre 155 et 168°C pour les matériaux végétaux). D'après ceci, on peut déduire du tableau IV.34. que les cuirs tannés à l'aide de tannins de quebracho ou de mimosa sont plus résistants et peut-être moins flexibles que ceux tannés au chrome mais moins résistants et plus flexibles que ceux tannés avec le tannin de châtaignier seul, mais ils ont également une température de rétrécissement nettement inférieure à celle obtenue pour le cuir tanné au chrome.

Le troisième pic qui apparaît à une température beaucoup plus élevée semble plutôt être lié à une caractéristique de la peau, mais l'intensité de ce pic se trouve accrue à la fois en absolu et en proportion relative aux deux autres pics, par le tannage de la peau. Ce dernier pic est dû à

la dégradation de la peau comme on peut le constater visuellement par l'apparence carbonisée de l'échantillon en fin d'expérience et par l'odeur caractéristique de brûlé qui émane de l'échantillon après l'apparition de ce troisième pic. Il s'agit donc d'un pic marquant la dégradation finale de l'échantillon de cuir et l'augmentation du module d'Young correspond à une série d'événements tels que l'élimination de la dernière eau liée étroitement au collagène au niveau moléculaire, mais aussi à des réarrangements à l'état sec et humide dus aux réactions de condensation entre la peau et l'agent de tannage avec élimination de l'eau formée pendant la réaction qui suit la coagulation initiale et qui correspond à l'apparition du deuxième pic sur le thermogramme.

D'autres brèves remarques peuvent être émises sur les résultats de TMA. Une proportion élevée de soude a du être utilisée pour solubiliser le Bretax. Cette grande alcalinité contribue à ouvrir les fibres de la peau et en ce sens accroître la pénétration du Bretax dans la peau conduisant à une rétention plus élevée de l'agent de tannage et permettant de former ainsi un cuir plus résistant (module d'Young plus élevé) mais également plus rigide et plus cassant ce qui est loin d'être un avantage.

De plus, l'addition de résines MUF de formulations différentes conduit à une plus grande variation des résultats, variation en accord avec ce qui a été trouvé par les autres techniques. Ainsi, pour les tannins flavonoïdes, la pénétration de la solution de tannage dans la peau est diminuée ou inhibée partiellement du fait d'un degré de polymérisation moyen en nombre plus élevé (par exemple pour le tannin de quebracho) et par conséquent la capacité de rétention du tannin dans le cuir final se trouve diminuée. Ceci semble la seule raison pour laquelle les formulations basées sur le tannin de quebracho tendent toujours à donner des températures de rétrécissement légèrement plus faibles que dans le cas du tannin de mimosa. Cela signifie que le tannin de quebracho est susceptible de donner de meilleurs résultats si on améliore sa capacité de pénétration dans la peau.

A pH alcalin, le tannage n'est pas efficace et la résistance mécanique obtenue pour le cuir est due uniquement au durcissement et à la polymérisation de la résine MUF et à certaines réactions des groupes méthylols avec le tannin flavonoïde, tannin qui à ce pH n'est pas retenu convenablement par la peau. En général, plus le pH est élevé, plus le niveau d'absorption d'eau dans le cuir final est élevé, comme on pourrait l'attendre à la fois d'un comportement

hydrophile de matériaux alcalins et d'une diminution de l'interaction des forces secondaires, à savoir une diminution du tannage entre le collagène de la peau et le tannin végétal.

A pH acide, la tendance semble être fonction de la diminution de la proportion en résine MUF qui conduit à une augmentation du module d'Young du cuir. Les pics du module d'Young sont une mesure directe de la force de contraction exercée en traction sur l'échantillon de cuir aussi bien à la température de rétrécissement qu'à d'autres températures. Cela signifie que plus la valeur du module d'Young est faible, meilleures seront les propriétés d'anti - rétrécissement du cuir. Cela veut dire également que le traitement a diminué l'intensité de la force de contraction par des réarrangements au niveau moléculaire, que ce soit par formation du réseau d'enchevêtrement ou par dissipation viscoélastique de la contrainte. Le fait que le module d'Young du cuir mesuré en analyse TMA semble augmenter lorsque la proportion en résine MUF diminue signifie que plus la proportion en résine MUF sera basse, plus le cuir sera de mauvaise qualité. Ceci est plausible par la diminution du réseau d'enchevêtrement due à la proportion plus faible de résine MUF qui forme moins de liaisons à la fois avec la peau et avec le tannin. Ce comportement est dû à la différence de réactivité des deux systèmes au pH donné à cause de :

(a) La réactivité du tannin réagissant avec toute source de formaldéhyde, y compris avec les résines MUF, est plus basse à pH 5 qu'à pH 8

(b) La réactivité de la résine MUF est plus grande à pH 5 qu'à pH 8

Par conséquent, la balance réactionnelle est différente à pH 5 et à pH 8. La résine MUF a alors une tendance prédominante à réagir seule et à autocondenser. Une plus grande proportion de résine MUF, comme dans le cas Tannin / résine MUF 50/50, favorisera statistiquement la réaction de portions de résine MUF avec le tannin. Le tannin est donc forcé de coréagir de manière plus abondante avec la résine MUF qui réagit néanmoins toujours avec elle-même, et avec le tannin déjà lié (tanné) par des forces secondaires de type hydrogène au collagène de la peau [*Lollar, 1958*]. Ainsi, deux réseaux indépendants sont formés pendant le processus de tannage de la peau en cuir à savoir :

- Un premier réseau formé par autocondensation de la résine MUF seule (puisque la coréaction en phase hétérogène avec les chaînes latérales des molécules de glycine

constituant le collagène ne semble pas se produire à grande échelle, pour ne pas dire pas du tout) qui ne va pas tanner la peau ou alors en très faible proportion en venant s'insérer dans les zones interstitielles des fibrilles de collagène, comme dans le cas du tannage végétal [*Haslam, 1997*] à cause de la masse moléculaire trop importante de la résine MUF et en ce sens ses difficultés pour pénétrer la peau.

- Un autre réseau, susceptible d'être présent en grande proportion ici s'il ne constitue le motif principal, formé par coréaction du tannin flavonoïde avec la résine MUF.

Le module d'Young du cuir est plus faible que ce qu'il pourrait être si on considère la synergie qui existe entre les deux matériaux : le tannin tanne et la résine MUF renforce le tannin dans la formation de réseau de copolymérisation, avec la résine MUF qui interpénètre seulement le réseau Tannin / résine MUF et contribue toujours à donner de la rigidité, du corps, de la résistance mécanique et des caractéristiques d'anti rétrécissement du cuir.

Si, au contraire, on diminue la proportion de résine MUF, celle-ci est supposée réagir à moindre échelle avec le tannin. Dans un tel cas, non seulement il y a moins de résine MUF pour aider à former un réseau contribuant à la stabilité du cuir, mais en plus une proportion de résine MUF est susceptible de réagir avec elle-même. Le tannin peut tanner (adhérer au) le collagène par des forces secondaires, comportant seulement une petite partie de résine MUF dans le même réseau. La formation d'une série de réseaux d'enchevêtrement pour la plupart indépendants, à savoir le réseau "tannin" copolymérisé avec une petite proportion de résine MUF, le seul réseau tannant (liaisons entre le collagène de la peau et le tannin) maintenant affaibli, et le réseau indépendant vraisemblablement prédominant de la résine MUF, ce dernier ne tannant pas le cuir, conduit à une résistance du cuir beaucoup plus faible.

On a vu que la balance relative des deux réseaux d'enchevêtrement déterminée par la mesure du module d'Young semble indiquer que la capacité d'anti rétrécissement est d'autant plus élevée que l'est la température de rétrécissement et que le module d'Young est élevé. Cette théorie renvoie également aux températures auxquelles les pics du thermogramme de TMA apparaissent. Il est évident que plus la température à laquelle un pic apparaît sera élevée, plus le cuir possédera une résistance élevée au déchirement. Ainsi, particulièrement dans le cas du tannin de quebracho, plus la proportion en résine MUF sera élevée, plus la proportion relative de réseau Tannin / résine MUF copolymérisé sera importante, plus élevée sera la température

de rétrécissement déterminée par des méthodes classiques et plus les températures auxquelles les pics en analyse TMA du module d'Young apparaissent seront élevées. Ceci est effectivement le cas, comme on peut le voir en comparant les résultats des tableaux IV.31. et IV.34.

Pour conclure, on peut alors affirmer que dans le cas de résines formoliques de haute teneur en formaldéhyde, copolymérisées avec des tannins polyflavonoïdes, l'analyse TMA en traction des échantillons de cuir indique une amélioration des performances d'anti rétrécissement avec des valeurs plus faibles du module d'Young obtenues et avec des températures d'apparition de pics plus élevées.

Dans le cas du tannin de châtaignier, ellagitannin hydrolysable, on peut noter que la résine MUF préfère réagir avec elle-même plutôt qu'avec le tannin, la réactivité et le taux de réaction de ce tannin vis à vis de toute source de formaldéhyde étant beaucoup plus lente que dans le cas des tannins flavonoïdes. La tendance est alors d'avoir principalement un réseau de résine MUF pure, indépendant du réseau "tannin" presque pur, juste avec quelques traces de résine MUF, qui tanne la peau et par conséquent, le déchirement du cuir produit sera plus important. L'exception notable, la formulation châtaignier n° 36, indique qu'un champ restreint de conditions existe pour permettre d'obtenir une réelle amélioration. Ce comportement est alors la conséquence de la réactivité beaucoup plus basse bien connue vis à vis des groupes méthylols des noyaux phénoliques des tannins hydrolysables en comparaison avec les tannins flavonoïdes. Dans le cas du tannin de châtaignier, l'analyse TMA met en évidence le fait que l'utilisation d'une résine MUF de plus bas ratio molaire, à savoir 1.8, permet d'obtenir une valeur plus élevée du module d'Young, qui correspond en fait aux résultats de température de rétrécissement du tableau IV.31. et à la meilleure formulation obtenue à savoir le châtaignier n° 36. On doit cependant souligner qu'excepté la formulation n° 36, les températures de rétrécissement des formulations basées sur les tannins de châtaignier, sont systématiquement et considérablement plus faibles que celles obtenues pour les formulations à base de tannins flavonoïdes. Ceci se reflète sur les résultats obtenus en analyse TMA (voir tableau IV.34) par des températures de pics plus basses et des valeurs plus élevées dans le cas de l'utilisation de tannin de châtaignier.

IV.3.2.11. Corrélation entre l'analyse thermomécanique (TMA) classique et les températures de rétrécissement :

Il semble quasiment impossible de développer une méthode de comparaison entre les résultats de TMA et l'efficacité de l'anti-rétrécissement des cuirs. Les trois paramètres que l'on considère sont les suivants :

1 La température à laquelle le premier pic de module d'Young apparaît, plus cette température sera élevée, meilleur sera le cuir en terme d'efficacité d'anti - rétrécissement.

2 La valeur maximale du module d'Young correspondant au premier pic : plus cette valeur est basse, meilleur sera le cuir en terme d'efficacité d'anti - rétrécissement. Cela signifie que le module d'Young est une mesure de l'intensité de la force de contraction induite par la chaleur et la température.

3 L'intensité relative du premier pic par rapport au second, plus cette intensité sera élevée, meilleur sera le cuir, mais il n'est pas toujours possible de bien définir cet effet.

Cependant, les deux paramètres quantitativement mesurables, à savoir les températures correspondant aux pics maximaux du module d'Young et les valeurs des pics du module d'Young, ne sont pas facilement combinables. De plus, il est difficile de déterminer s'il y a un pic parmi les trois présents sur le thermogramme qui décrit précisément la contraction du cuir. En réalité, les valeurs des trois pics semblent être corrélées (avec de rares exceptions, voir tableau IV.35.) avec la température de rétrécissement obtenue par des méthodes classiques indiquant que les transitions correspondant à chaque pic sont toutes les trois liées et mêlées à la température de rétrécissement.

Tableau IV.35. : Rappel des valeurs obtenues pour les pics (modules d'Young et températures) des thermogrammes obtenus en TMA et de la température de rétrécissement classique

N° du cuir	T° 1er pic	Mod. Young 1er pic	T° 2ème pic	Mod. Young 2ème pic	T° 3ème pic	Mod. Young 3ème pic	T° moyenne	Mod. Young moyen	T° Rétréci-ssement
Contrôle : peau juste salée (pickled pelt)	50	2.3	160	1.3	184	2.6			
Contrôle :Bretax	130	4.6	156	9	212	2.2			
Contrôle : tannin Châtaignier C	150	25	160	25	220	7.8			
Contrôle : tannin de quebracho seul	120	7.2	168	8	197	3.3			
Contrôle : tannin de mimosa seul	108	6.6	155	6.3	207	2.2			
Contrôle : peau traitée au chrome (Wet Blue)	120	1.1	190	1.32	218	1.2	176	1.2	92
Mimosa 4	107	1.0	180	1.0	212	1.5	166	1.2	
Mimosa 5	70	6.0	125	4.5	203	1.0	133	3.8	
Mimosa 6	70	6.0	116	5.5	208	1.0	131	4.2	
Mimosa 40	125	5.4			214	0.8	170	3.1	81
Mimosa 41	94	2.1	194	1.1	228	0.7	172	1.3	88
Mimosa 42	120	0.7	185	0.85	237	0.4	181	0.67	92
Mimosa 37	120	5.0	180	3.7	210	1.4	170	3.36	89
Mimosa 38	117	4.0	175	3.4	225	0.4	172	2.6	90
Mimosa 39	107	0.95	170	0.98	215	0.65	164	0.86	92
Châtaignier C 1	140	0.6	180	0.82	226	0.8	182	0.74	81
Châtaignier C 2			130/170	2.8	225	0.8	(175)	(1.8)	75
Châtaignier C 3			140	4.3	220	0.9	(180)	(2.6)	84
Châtaignier C 34	105	2.0	170	1.8	230	0.6	168	1.3	67
Châtaignier C 35	115	2.2	160	1.8	235	0.5	170	1.5	76
Châtaignier C 36	117	2.9	163	2.4	220	1.0	167	2.1	87

Quebracho 43			205	1.6	237	0.2	221	0.9	81
Quebracho 44			205	1.0	237	0.2	221	0.6	89
Quebracho 45			186	0.75	220	0.8	203	0.78	90
Quebracho 46	130	0.5	198	0.7	225	0.5	184	0.57	79
Quebracho 47	(200)	(1.35)	205	2.0	239	0.25			86
Quebracho 48	115	0.55	176	0.8	213	1.4	168	0.92	89

Il est donc clair que chaque pic est susceptible de décrire la même transition, mais pour le même matériau, dans un état physique différent. Ainsi, un des pics est supposé correspondre à la transition vitreuse du cuir ou à l'enchevêtrement des chaînes principales du collagène, un second pic sera plus susceptible de correspondre à la transition secondaire due aux terminaisons des chaînes de collagène décrivant les mouvements de manivelle et un troisième pic, dont la température est la plus élevée des trois, correspond très certainement aux mouvements et réarrangements des structures micro cristallines ou collagène structuré.

Il semblait intéressant d'essayer de corréler les valeurs des pics caractéristiques obtenus par étude du Module d'Young en termes d'intensité et de température avec la température de rétrécissement classique. Différents modèles linéaires simples ont été utilisés et les différents coefficients ont été déterminés à l'aide d'un logiciel de régression multilinéaire appliquant la méthode de Levenberg-Marquardt [*Bunday, 1984 ; Press et al., 1987*]. Les moyennes de la température et la valeur du module d'Young de chaque pic ont également été étudiées et corrélées par régression multilinéaire à la température de rétrécissement du cuir obtenues par des méthodes classiques.

Dans un premier temps, l'application du modèle a porté sur l'ensemble des résultats employant des copolymères tannins – résines MUF du tableau IV.35. (tous sauf les contrôles). Au vu des résultats (voir tableau IV.36.), et à la mauvaise adéquation de certains modèles appliqués, l'étude des mêmes modèles a également été réalisée séparément pour chaque tannin étudié (voir tableau en Annexes 3L), de manière à vérifier la validité de certains modèles ou les exclure définitivement.

Tableau IV.36. : Différents modèles de corrélation entre la température de rétrécissement et les valeurs caractéristiques obtenues par étude du Module d'Young pour tous les échantillons du tableau IV.35 tannés par copolymère tannin / MUF (sauf les contrôles) et définition des variables et de leur degré de fiabilité

Modèle	**Valeur A** [écart type ; erreur %]	**Valeur B** [écart type ; erreur %]	**Valeur C** [écart type ; erreur %]
$T_{rétr.} = A\ T_{pic1} + B\ T_{pic2} + C\ T_{pic3}$	$2.338\ 10^{-2}$ [$6.108\ 10^{-2}$; 261 %]	$-4.895\ 10^{-2}$ [$7.512\ 10^{-2}$; 153 %]	$3.993\ 10^{-1}$ [$5.595\ 10^{-2}$; 14 %]
$T_{rétr.} = A\ MOE_{pic1} + B\ MOE_{pic2} + C\ MOE_{pic3}$	- 6.0422 [4.967 ; 82 %]	28.166 [6.702 ; 24 %]	35.107 [5.601 ; 16 %]
$T_{rétr.} = A\ T_{pic1} \times MOE_{pic1} + B\ T_{pic2} \times MOE_{pic2} + C\ T_{pic3} \times MOE_{pic3}$	$-1.573\ 10^{-2}$ [$3.545\ 10^{-2}$; 225 %]	$1.912\ 10^{-1}$ [$3.069\ 10^{-2}$; 16 %]	$1.204\ 10^{-1}$ [$2.365\ 10^{-2}$; 20 %]
$T_{rétr.} = A\ T_{moyen} + B\ MOE_{moyen}$	**$4.266\ 10^{-1}$ [$8.87\ 10^{-3}$; 2 %]**	**6.555 [$9.670\ 10^{-1}$; 15 %]**	**-**

$T_{rétr.} = A\ T_{pic1} + B\ MOE_{pic1} + C\ T_{pic2} + D\ MOE_{pic2} + E\ T_{pic3} + F\ MOE_{pic3}$

$A = 1.098\ 10^{-2}$ [$5.396\ 10^{-2}$; 492 %]

$B = 1.800$ [1.017 ; 56 %]

$C = 1.642\ 10^{-1}$ [$8.490\ 10^{-2}$; 52 %]

$D = 2.275$ [1.602 ; 70 %]

$E = 1.924\ 10^{-1}$ [$6.805\ 10^{-2}$; 35 %]

$F = 2.003$ [1.429 ; 71 %]

$T_{rétr.}$ représente la température de rétrécissement classique.

T_{pic1} = Température du 1er pic caractéristique du module d'Young (°C)

T_{pic2} = Température du 2ème pic caractéristique du module d'Young (°C)

T_{pic3} = Température du 3ème pic caractéristique du module d'Young (°C)

MOE_{pic1} = Intensité 1er pic caractéristique du module d'Young (MPa)

MOE_{pic2} = Intensité 2ème pic caractéristique du module d'Young (MPa)

MOE_{pic2} = Intensité 3ème pic caractéristique du module d'Young (MPa)

T_{moyen} = Moyenne des températures des trois pics caractéristiques du module d'Young (°C)

MOE_{moyen} = Moyenne des intensités des trois pics caractéristiques du module d'Young (MPa)

Les corrélations existent souvent avec un paramètre ou l'autre. D'une manière générale cette étude confirme que les trois pics, caractérisés en intensité et en température ainsi que leurs moyennes sont directement mais de quelque façon corrélés avec la température de rétrécissement du cuir (plus grande erreur dans le cas du premier pic) et la meilleure représentation pour l'ensemble des tannins étudiés, est la suivante :

$$\mathbf{T_{rétr.} = A\ T_{moyen} + B\ MOE_{moyen}} \quad \mathbf{(4)}$$

La contribution relative des paramètres pour chaque pic indique que la température de transition vitreuse Tg est supposée être représentée de manière logique par le premier ou le deuxième pic. Le manque de corrélation compatible pour tous les cas envisagés empêche néanmoins d'affirmer de manière catégorique que c'est le cas et quel est celui des deux pics qui la représente le mieux. On est en effet en présence de séries d'interactions très complexes qui ne sont pas facilement compréhensibles, quantifiées et même corrélées à ce qui se passe réellement au niveau moléculaire.

IV.3.2.12. Analyse thermomécanique (TMA) basée sur l'étude des courbes de déflexion des échantillons de cuir :

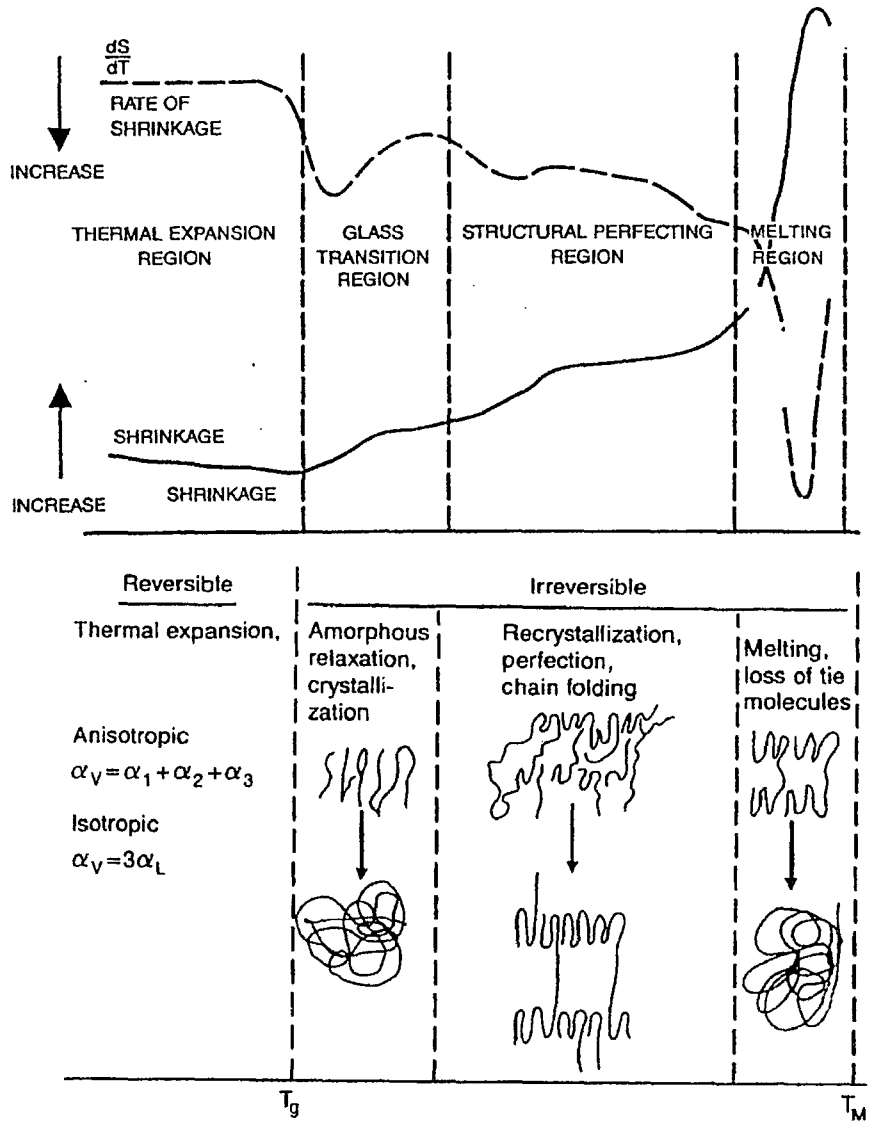
IV.3.2.12.1. Introduction :

Parallèlement à la méthode classique d'étude du module d'Young en fonction de la température à partir des courbes de déflexion, *Bosch et al.*, en *2001*, se sont directement servis des courbes de déflexion obtenues en TMA pour déduire des propriétés sur le tannage du cuir. On note que la sollicitation est appliquée en mode compression et non en traction comme dans notre cas.

IV.3.2.12.2. Résultats et interprétation :

D'après *Jaffe et al.*, en *1997*, il est possible, pour une fibre, de définir quatre régions caractéristiques relatives au phénomène de changement de longueur et en particulier de rétrécissement, comme le montre la figure suivante :

Figure IV.55. : Régions caractéristiques relatives au changement de longueur d'une fibre en fonction de la température et représentation des changements structuraux fibreux en conséquence [*Jaffe et al., 1997*]



- La première région rencontrée, située avant la température de transition vitreuse T_g, représente une zone de rétrécissement réversible pour la fibre. La dérivée première de la courbe de changement de longueur y est constante.
- Dans la deuxième région définie, à la température de transition vitreuse, la fibre subit un processus de rétrécissement rapide et irréversible lié à la relaxation des chaînes amorphes non liées aux régions cristallines. Le pic observé sur la courbe de la dérivée première correspond à la température de relaxation maximale.
- La troisième zone, intermédiaire entre T_g et la température de fusion T_m correspond à une réorganisation structurelle, au repli des chaînes, à la recristallisation et de manière

générale à un processus conduisant à une structure fibreuse ordonnée. De plus, la relaxation des chaînes moléculaires amorcée dans la zone 2 continue.

- La dernière région, située après la température de fusion, correspond au rétrécissement précurseur de la rupture. Les molécules liées en lacet sortent des unités cristallines et deviennent désorientées. Le pic obtenu avec la dérivée première du changement de longueur indique la température à laquelle l'échantillon est suffisamment fondu pour ne plus résister à sa propre inertie et la fibre se rompt.

A partir de ces définitions, trois températures T_1 , T_2 et T_r ont été définies dans le cas d'essais en TMA en mode traction des échantillons de cuir (voir paragraphe III.6.16.4.) :

T_1 correspond à la température de transition vitreuse T_g définie précédemment.

T_2 correspond à la fin de la région de T_g.

T_r correspond à la température de relaxation maximale définie dans la zone 2 ci-dessus.

Les paramètres T_1 , T_2 et T_r ont donc été évalués pour les échantillons de cuir à partir des courbes de déflexion comme le montre par exemple la figure IV.56. Les résultats sont présentés dans le tableau IV.37.

Figure IV.56. : Détermination graphique des températures T_1, T_2 et T_r pour l'échantillon n° 76

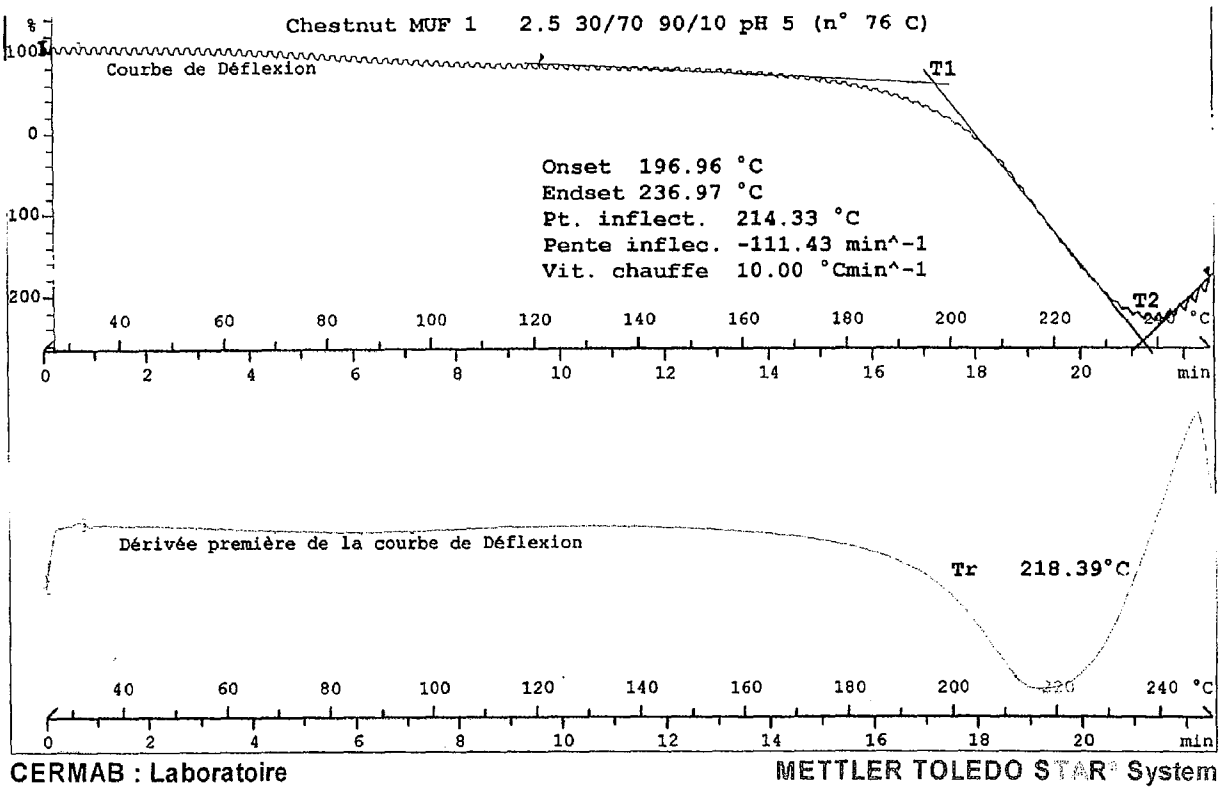


Tableau IV.37. : Valeurs obtenues pour les paramètres T_1, T_2 et T_r à partir des courbes de déflexion TMA et rappel des températures de rétrécissement classique

Formulation	T1 (°C)	T2 (°C)	Tr (°C)	T° de rétrécissement (°C)
Châtaignier C 31	197,21	219,48	209,54	77
Châtaignier C 32	195,31	224,42	209,05	78
Châtaignier C 33	183,44	198,53	191,87	79
Châtaignier C 34	193,01	215,66	205,40	67
Châtaignier C 35	189,42	208,08	200,15	76
Châtaignier C 36	184,62	199,94	192,83	87
Mimosa 37	197,66	222,79	208,13	89
Mimosa 38	191,88	201,90	197,51	90
Mimosa 39	190,30	224,57	209,65	92
Mimosa 40	202,41	217,05	210,57	81
Mimosa 41	197,37	224,54	211,83	88
Mimosa 42	197,60	225,72	214,29	92
Quebracho 43	193,03	223,65	213,63	81
Quebracho 44	192,40	224,59	211,83	89
Quebracho 45	188,59	221,71	199,39	90
Quebracho 46	202,49	224,12	213,21	79
Quebracho 47	198,29	224,82	214,80	86
Quebracho 48	184,87	225,93	197,75	89
Châtaignier C 49	195,87	230,67	210,96	72

Châtaignier C 50	196,79	230,03	214,29	73
Châtaignier C 51	186,29	222,37	196,71	75
Mimosa 52	194,12	217,74	204,27	77
Mimosa 53	190,51	224,61	210,19	84
Mimosa 54	182,80	211,14	197,11	87
Quebracho 55	211,76	234,68	223,79	80
Quebracho 56	218,67	236,66	225,86	83
Quebracho 57	222,26	238,75	232,47	86
Mimosa 58	203,07	235,87	224,84	76
Mimosa 59	198,03	232,93	220,10	91
Mimosa 60	186,69	231,47	200,57	92
Châtaignier C 61	203,97	238,25	221,68	69
Châtaignier C 62	200,45	237,35	215,75	71
Châtaignier C 63	193,62	229,34	202,85	75
Quebracho 64	197,68	225,18	208,58	81
Quebracho 65	191,60	223,05	206,59	83
Quebracho 66	197,77	221,37	209,43	86
Quebracho 67	193,31	226,41	208,86	81
Quebracho 68	191,82	221,47	211,84	82
Quebracho 69	186,18	223,71	201,53	83
Quebracho 70	189,25	226,74	213,29	83
Quebracho 71	188,41	231,54	220,69	83,5
Quebracho 72	188,84	229,52	197,41	84
Mimosa 73	203,77	221,85	212,65	83
Mimosa 74	198,80	218,62	209,50	87
Mimosa 75	190,17	229,23	200,13	89
Châtaignier C 76	195,08	234,87	214,09	71
Châtaignier C 77	197,45	234,63	214,95	73
Châtaignier C 78	186,30	222,22	194,07	78
Quebracho 79	200,66	231,84	213,32	81
Quebracho 80	197,34	230,21	219,97	85
Quebracho 81	200,95	232,63	218,94	87
Châtaignier C 82	194,26	243,90	212,53	70
Châtaignier C 83	197,09	229,72	210,51	75
Châtaignier C 84	192,08	232,61	204,79	76
Mimosa 85	198,96	223,85	213,32	80
Mimosa 86	194,43	222,65	203,92	88
Mimosa 87	172,74	198,59	181,02	90
Mimosa 88	182,75	199,03	192,33	86
Mimosa 89	188,98	212,00	198,20	86
Mimosa 90	184,69	214,61	206,61	86
Quebracho 91	195,44	218,27	205,29	79
Quebracho 92	194,71	217,55	208,81	91
Quebracho 93	197,45	219,91	210,62	92
Châtaignier C 94	199,63	229,69	220,55	75
Châtaignier C 95	193,18	227,90	210,12	75
Châtaignier C 96	193,25	223,57	207,07	75

Il est difficile de déduire des généralités de ces résultats, les valeurs étant très variables d'une formulation à l'autre. Néanmoins, on remarque que dans la quasi totalité des cas mettant en œuvre le tannin de châtaignier C, quelles que soient les résines MUF utilisées, les valeurs de T_1 , T_2 et T_r diminuent systématiquement dans le cas d'un agent de tannage constitué de 50 % de tannin et de 50 % de résine MUF sur la masse en comparaison avec les systèmes tannin/MUF 90/10 ou 75/25.

De la même façon, la quasi totalité des cas mettant en œuvre le tannin de mimosa, quelles que soient les résines MUF utilisées, la valeur de T_1 uniquement diminue systématiquement dans le cas d'un agent de tannage constitué de 50 % de tannin et de 50 % de résine MUF sur la masse en comparaison avec les systèmes tannin/MUF 90/10 ou 75/25.

IV.3.2.13. Corrélation entre l'analyse thermomécanique (TMA) basée sur l'étude des courbes de déflexion et les températures de rétrécissement :

De la même manière que ce qui a été effectué pour l'étude TMA classique (paragraphe IV.3.2.11.), on a voulu vérifier s'il était possible d'établir une corrélation entre les températures T_1 , T_2 et T_r et la température de rétrécissement, ceci en cherchant à appliquer et vérifier la validité de modèles linéaires simples par utilisation d'un logiciel de régression multilinéaire appliquant la méthode de Levenberg-Marquardt [*Bunday, 1984 ; Press et al., 1987*]. Dans un premier temps, le modèle a été appliqué pour tous les échantillons de cuir du tableau IV.35. (sauf les contrôles), sans distinction du tannin utilisé. Les résultats sont présentés dans le tableau IV.38. :

Tableau IV.38. : Différents modèles de corrélation entre les température T_1 , T_2 et T_r et la température de rétrécissement pour tous les échantillons du tableau IV.35 tannés par copolymère tannin / MUF (sauf les contrôles) et définition des variables et de leur degré de fiabilité

Modèle	**Valeur A** [écart type ; erreur %]	**Valeur B** [écart type ; erreur %]	**Valeur C** [écart type ; erreur %]
$T_{rétr.} = A\ T_1 + B\ T_2 + C\ T_r$	$4.0554\ 10^{-1}$ [$2.109\ 10^{-1}$; 52 %]	$3.723\ 10^{-2}$ [$1.358\ 10^{-1}$; 365 %]	$-2.638\ 10^{-2}$ [$2.283\ 10^{-1}$; 865 %]
$T_{rétr.} = A\ T_1 + B\ T_2$	$3.882\ 10^{-1}$ [$1.323\ 10^{-1}$; 34 %]	$2.766\ 10^{-2}$ [$1.149\ 10^{-1}$; 415 %]	-

Aucun de ces deux modèles ne présente de fiabilité satisfaisante pour l'ensemble des échantillons étudiés. Le même travail a donc été réalisé en distinguant les types de tannins comme le montrent les tableaux IV.39.,et les tableaux en Annexes 3M.

Tableau IV.39. : Différents modèles de corrélation entre les température T_1 , T_2 et T_r et la température de rétrécissement pour les échantillons du tableau IV.35 tannés par copolymère tannin de châtaignier C / MUF et définition des variables et de leur degré de fiabilité

Modèle	**Valeur A** [écart type ; erreur %]	**Valeur B** [écart type ; erreur %]	**Valeur C** [écart type ; erreur %]
$T_{rétr.} = A\ T_1 + B\ T_2 + C\ T_r$	$1.095\ 10^{-1}$ [$3.060\ 10^{-1}$; 279 %]	$-\ 1.716\ 10^{-1}$ [$1.378\ 10^{-1}$; 80 %]	$-\ 4.764\ 10^{-1}$ [$3.218\ 10^{-1}$; 68 %]
$T_{rétr.} = A\ T_1 + B\ T_2$	**$7.142\ 10^{-1}$ [$1.611\ 10^{-1}$; 23 %]**	**$-\ 2.833\ 10^{-1}$ [$1.384\ 10^{-1}$; 49 %]**	**-**

Un modèle, n'incluant pas la valeur de T_r, semble présenter un résultat passable en terme de stabilité pour les échantillons tannés à l'aide du tannin de châtaignier C. Les autres résultats présentés en Annexes 3M pour les tannins de mimosa et quebracho ne présentent pas de modèles remarquables et assez fiables.

D'une manière générale, la méthode d'étude des courbes de déflexion brutes par les températures T_1 , T_2 et T_r est très peu fiable et aucune tendance générale ne peut être exprimée des résultats contrairement à l'étude TMA effectuée à partir des modules d'Young. Il est important de souligner que la plus ou moins grande déformation de la longueur de l'échantillon dépend en particulier de l'épaisseur de l'échantillon. Cette épaisseur n'est pas prise en compte au niveau des courbes de déflexion mais pour le calcul du module d'Young ce qui peut expliquer les résultats.

IV.3.2.14. Améliorations des meilleurs agents de tannage obtenus par combinaison de tannins ou usage d'oxazolidine :

IV.3.2.14.1. Introduction :

Les résultats obtenus pour les températures de rétrécissement et vieillissement de la couleur à la lumière, ont permis de déterminer les meilleurs agents de tannage au paragraphe IV.3.2.7. Il

semblait intéressant d'essayer d'améliorer les performances des cuirs ainsi produits par combinaison des tannins présentés dans ces meilleures formulations (voir tableau IV.32.). En effet, au vu des résultats obtenus pour l'ensemble des cuirs tannés à l'aide des copolymères tannin/ résine MUF, on a constaté que le tannage à l'aide des copolymères tannin de châtaignier C / résine MUF permet d'obtenir des cuirs dont les températures de rétrécissement sont plutôt faibles mais pour lesquels le vieillissement de la couleur à la lumière est excellent. Au contraire, le tannage à l'aide des copolymères tannin de mimosa / résine MUF donne des cuirs dont les températures de rétrécissement sont élevées mais pour lesquels le vieillissement de la couleur à la lumière est moyen.
Il a donc paru intéressant de combiner l'emploi de ces deux tannins dans l'espoir d'obtenir des cuirs de température de rétrécissement et de vieillissement de la couleur à la lumière performants dont les résultats seraient a priori intermédiaires entre ceux obtenus dans le cas du tannin de châtaignier C et de mimosa.

L'utilisation d'oxazolidine en combinaison avec un tannin végétal est bien connue dans l'industrie du cuir et permet d'obtenir des températures de rérécissement des cuirs produits beaucoup plus élevées. Il a donc été décidé d'utiliser l'oxazolidine en prétannage, suivi par un tannage à l'aide des tannins et des résines MUF employées dans notre étude systématique.

IV.3.2.14.2. Vieillissement de la couleur à la lumière et températures de rétrécissement :

Des essais d'irradiation à la lumière ultraviolette dans une enceinte de type QUV ont été menés sur les échantillons de cuirs préparés pour des temps d'irradiation de 0, 24 et 72 heures. Les paramètres ΔL et ΔE ont été mesurés et calculés à l'aide d'un spectrophotocolorimètre. Parallèlement, les températures de rétrécissement des cuirs étudiés ont été déterminées.
Les résultats de l'ensemble des formulations étudiées sont rassemblés dans le tableau IV .40.

Tableau IV.40. : Présentation des différents essais réalisés et résultats obtenus en termes de vieillissement de la couleur à la lumière après 72 heures d'irradiation UV et de température de rétrécissement

Numéro de la formulation du cuir	**Désignation complète de la formulation**	**ΔL (72 H)**	**ΔE (72 H)**	**Température de rétrécissement (°C)**
C/M 90/10	50 % mimosa / 50 % châtaignier C MUF (1 : 1.8, 47/53) 90/10	-9.85	8.41	89
C/M 75/25	50 % mimosa / 50 % châtaignier C MUF (1 : 1.8, 47/53) 75/25	-9.31	7.92	89
C/M 50/50	50 % mimosa / 50 % châtaignier C MUF (1 : 1.8, 47/53) 50/50	-11.19	9.50	90
M/oxa MUF	Oxazolidine, Mimosa MUF (1 : 1.8, 47/53) 50/50	-23.61	21.11	92
C/oxa MUF	Oxazolidine, Châtaignier C MUF (1 : 1.8, 47/53) 50/50	-5.33	4.67	84
M/oxa	Oxazolidine, Mimosa	-24.16	18.98	92
Q/oxa	Oxazolidine, Quebracho	-14.99	13.72	86
C/oxa	Oxazolidine, Châtaignier C	-3.88	3.20	76
34	Châtaignier / MUF (1:1.8, 47/53) 90/10	-3.61	4.5	67
35	Châtaignier / MUF (1:1.8, 47/53) 75/25	-0.67	2.42	76
36	Châtaignier / MUF (1:1.8, 47/53) 50/50	-0.37	2.58	87
40	Mimosa / MUF (1:1.8, 47/53) 90/10	-22.97	27.22	81
41	Mimosa / MUF (1:1.8, 47/53) 75/25	-23.08	26.76	88
42	Mimosa / MUF (1:1.8, 47/53) 50/50	-12.31	17.18	92
57	Quebracho/ MUF (1:1.8, 30/70) 50/50	-17.13	20.66	86
Contrôle châtaignier	Châtaignier C 22.5 % seul	-5.71	7.67	± 60
Contrôle mimosa	Mimosa seul	-13.45	20.38	± 65
Contrôle quebracho	Quebracho seul	-10.32	18.48	± 65
Contrôle chrome	« Wet blue » : chrome seul	Non significatif (couleur bleue)	Non significatif (couleur bleue)	92

Dans le cas d'un prétannage à l'oxazolidine suivi d'un tannage par les tannins seuls, on remarque que les températures de rétrécissement obtenues sont nettement supérieures à celles relatives aux échantillons contrôles, tannés à l'aide des tannins seuls. Cet effet est d'autant plus marqué dans le cas des tannins flavonoïdes. On peut penser que l'oxazolidine réagit avec le tannin et permet de former un réseau tridimensionnel plus résistant avec la peau.

Par contre, le prétannage à l'oxazolidine aussi bien pour le tannage au tannin seul que pour le tannage aux copolymères tannin / résine MUF entraîne une diminution des performances de vieillissement de la couleur à la lumière en comparaison avec les échantillons de contrôle.

Globalement, le prétannage à l'oxazolidine n'apporte aucune amélioration technologique au cuir produit dans le cas d'un tannage à l'aide des copolymères tannin - résine MUF. En effet, il semblerait que l'oxazolidine réagisse avec la peau et avec une part du tannin et empêche en ce sens à une partie de la résine MUF de réagir avec le tannin et on est alors en présence d'une proportion plus élevée du réseau formé par l'autocondensation de la résine MUF.

Parallèlement à ce première piste, la combinaison mettant en œuvre le tannin de mimosa et le tannin de châtaignier C en proportions égales avec la résine MUF de ratio molaire (M+U) : F 1 : 1.8 et de rapport massique M : U 47 : 53, concernant les résultats obtenus avec les formulations à base de tannin de châtaignier C n°34 à 36 ainsi que les formulations à base de tannin de mimosa n° 40 à 42 permet de réaliser un compromis entre les résultats obtenus pour les deux tannins. La combinaison de ces deux tannins en association avec les résines MUF semble donc être une proposition tout à fait satisfaisante pour le tannage du cuir

IV.3.2.14.3. Analyse thermomécanique classique :

Le tableau IV.41. présente les températures et intensités des pics obtenus sur les courbes représentant le module d'Young en fonction de la température pour l'ensemble des cuirs étudiés. Les moyennes des températures et de l'intensité sur les différents pics identifiées sont également reportées.

Tableau IV.41. : Valeurs obtenues pour les pics (modules d'Young et températures) des thermogrammes obtenus en TMA et de la température de rétrécissement classique

N° du cuir	T° 1er pic	Mod. Young 1er pic	T° 2ème pic	Mod. Young 2ème pic	T° 3ème pic	Mod. Young 3ème pic	T° 4ème pic	Mod. Young 4ème pic	T° moyenne	Mod. Young moyen	T° Rétréci-ssement
Contrôle : peau juste salée (pickled pelt)	50	2.3	160	1.3	184	2.6	-	-			
Contrôle :Bretax	130	4.6	156	9	212	2.2	-	-			
Contrôle : tannin Châtaignier C	150	25	160	25	220	7.8	-	-			
Contrôle : tannin de quebracho seul	120	7.2	168	8	197	3.3	-	-			
Contrôle : tannin de mimosa seul	108	6.6	155	6.3	207	2.2	-	-			
Contrôle : peau traitée au chrome (Wet Blue)	120	1.1	190	1.32	218	1.2	-	-	176	1.2	92
Mimosa 40	125	5.4			214	0.8	-	-	170	3.1	81
Mimosa 41	94	2.1	194	1.1	228	0.7	-	-	172	1.3	88
Mimosa 42	120	0.7	185	0.85	237	0.4	-	-	181	0.67	92
Châtaignier C 34	105	2.0	170	1.8	230	0.6	-	-	168	1.3	67
Châtaignier C 35	115	2.2	160	1.8	235	0.5	-	-	170	1.5	76
Châtaignier C 36	117	2.9	163	2.4	220	1.0	-	-	167	2.1	87
M/oxa MUF	81	1.2	188	1.6	230	0.4	-	-	166	1.1	92
C/oxa MUF	90	0.7	190	0.8	220	0.6	-	-	167	0.7	84
M/oxa	94	3.7	168	4.5	198	2.5	-	-	153	3.6	92
Q/oxa	115	4.0	167	4.3	203	2.4	-	-	162	3.6	86
C/oxa	75	8.4	128	9.4	182	6.0	220	0.8	151	6.2	76
C/M 90/10	90	0.7	190	1.1	215	2.2	-	-	165	1.3	89
C/M 75/25	84	0.6	190	1.1	213	1.7	-	-	162	1.2	89
C/M 50/50	88	1.0	180	1.0	219	1.1	-	-	162	1.0	90

Les résultats obtenus en analyse thermomécanique n'apportent pas de renseignements supplémentaires quant à l'efficacité de l'oxazolidine en prétannage. En effet, on retrouve les mêmes tendances que celles établies au paragraphe IV.3.2.10.
On note simplement une diminution de la température d'apparition du premier pic pour toutes les formulations mettant en œuvre l'oxazolidine.
On remarque également que les valeurs de températures et d'intensités du module d'Young obtenues pour les trois pics sont très similaires dans le cas de l'utilisation de la combinaison tannin de mimosa et de châtaignier C, et ceci quelles que soient les proportions massiques tannin / résine MUF employées.

IV.4. Détermination de la Demande Biologique en Oxygène des tannins (D.B.O.) et de la Demande Chimique en Oxygène (D.C.O.) dans le cas de copolymérisation tannin – résine MUF :

Cet essai a été réalisé par un de nos deux partenaires européens. Il n'a malheureusement été effectué que pour un seul type de tannin et un seul type de résine.
L'essai a été réalisé dans le cas du tannin de châtaignier standard C, avec la résine de rapport molaire (M+U) : F 1 : 1.8 et de ratio massique M/U 47/53 dans un rapport massique tannin/MUF 50/50 à pH 5, ce qui correspond au copolymère utilisé pour tanner l'échantillon n° 36. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau IV.42.

Tableau IV.42. : Analyse en Demande Biologique en Oxygène pour le tannin de châtaignier C et le copolymère tannin/MUF correspondant au tannage de l'échantillon n° 36 après 5 et 20 jours et comparaison avec la demande chimique en oxygène (D.C.O.)

Matériau naturel	DBO_5	DBO_{20}	DCO_{20}
Châtaignier C	70	125	1120
Copolymère châtaignier C / MUF tannant le cuir n° 36	38	66	582

On remarque que les valeurs obtenues pour le copolymère tannin/MUF sont à peu près la moitié de celles obtenues pour le tannin seul.

Il est également intéressant de mesurer la diminution de la valeur de DCO après 5 et 20 jours, et ceci est présenté dans le tableau IV.43.

Tableau IV.43. : Analyse en Demande Chimique en Oxygène pour le tannin de châtaignier C et le copolymère tannin / MUF tannant le cuir n° 36

Essai	DCO_5 Initial	DCO_5 Final	Réduction	DCO_{20} initial	DCO_{20} final	Réduction
Blanc	70	10	85 %	75	10	87 %
Châtaignier C	1300	985	24 %	1150	925	20 %
Copolymère châtaignier C / MUF tannant le cuir n° 36	709	517	27 %	581	504	13 %

Les résultats sont comparés à un échantillon témoin. En ce qui concerne le tannin de châtaignier C seul, il apparaît qu'il n'y a pas une différence flagrante entre les mesures de la demande chimique en oxygène après 5 et 20 jours contrairement aux résultats obtenus pour la demande biologique en oxygène. Encore une fois, on remarque que les résultats obtenus avec le copolymère tannin/MUF sont à peu près moitié des résultats obtenus pour le tannin seul.

Dans le cas du copolymère tannin/MUF, la réduction des valeurs de DCO obtenues après 5 jours est nettement plus marquée que dans le cas d'une période de 20 jours. Cette tendance n'est pas aussi nette pour le tannin seul.

IV.5. Les cuirs « italiens », mélange de technologies :

IV.5.1. Introduction :

Notre partenaire italien est la société Silvachimica, Mondovi, Italie, qui fabrique des tannins pour divers marchés dont celui du cuir et qui possède une tannerie expérimentale. Il a souhaité, dans le cadre de notre collaboration dans le projet européen, « recherche d'agents de tannage en substitution du chrome », se pencher sur une étude un peu en marge du travail systématique que nous avons effectué. Ce travail présente néanmoins un vif intérêt pour la

compréhension des réactions d'oxydation induites par l'exposition à la lumière des échantillons de cuir.

Un problème essentiel du cuir tanné avec les tannins condensés et en particulier le tannin de quebracho est sa mauvaise résistance à l'exposition à la lumière. Lorsqu'une pièce de cuir est laissée sous une source lumineuse, que ce soit sous une lampe ou à la lumière du soleil, pour une période d'exposition longue, on note un assombrissement de la portion de cuir irradiée.

Ceci est dû à l'action de la lumière elle-même qui conduit à des réactions d'oxydation dans le cuir. Il est pratiquement impossible d'éviter ce phénomène de par la constitution chimique des tannins.

Deux voies de recherche ont alors été envisagées pour résoudre le problème :

- Réaction du tannin de quebracho : essai de stabilisation du produit de tannage à base de quebracho dans le processus de tannage.

- Finition du cuir tanné : traitement du cuir tanné au tannin de quebracho avec des agents chimiques.

IV.5.2. Réaction du tannin de quebracho :

Le principe ici est de modifier la structure chimique du quebracho de manière à éviter les réactions d'oxydation conduisant à l'assombrissement ou du moins à forcer l'oxydation à arriver avant le processus de tannage. Dans cette optique, l'oxydation a été appliquée directement sur la poudre de tannin, mais cette opération s'est avérée très difficile à réaliser en pratique, puisque le tannin de quebracho est un des tannins présentant la capacité anti-oxydante la plus élevée. L'oxydation a également été envisagée sur la solution de tannin de quebracho, plus facile à mettre en œuvre.

Chaque échantillon de tannin oxydé, que ce soit sous forme poudre ou liquide, a ensuite été utilisé en tant qu'agent de tannage pour le cuir, dont les performances ont ensuite été évaluées par sa résistance à la lumière en particulier.

IV.5.2.1. Réaction d'oxydation sur la poudre de tannin :

IV.5.2.1.1. Description du travail :

Une pièce de cuir exposée sous lampe UV subit l'influence de deux facteurs : les rayons Ultra - Violet de la lumière elle-même et la chaleur qui s'en dégage.

Deux sortes de tannins de quebracho ont été considérées pour cette étude : quebracho Tupafin, tannin non retraité chimiquement, moins facilement hydrosoluble donc plus difficile à l'usage (ceci affectant ses propriétés de tannage) et quebracho Tupasol, tannin de type Tupafin sulfité.

Il semblait intéressant de comparer ces deux tannins en termes de résistance de la couleur à la lumière pour des cuirs produits à l'aide de ces deux agents de tannage.

- **Echantillon Tupafin 171 UV :**

Cet essai a été réalisé pour évaluer les modifications dues à l'action des rayons Ultra – Violet, en d'autres termes voir s'il a été possible de forcer la photo-oxydation du tannin. Une certaine quantité de poudre de tannin de quebracho de type Tupafin est laissée sous irradiation UV pendant 171 heures. Pendant cette période d'exposition, on remarque un assombrissement à la surface de la poudre de tannin. Il a donc été nécessaire de mélanger la poudre de tannin quotidiennement pour homogénéiser le produit.

- **Echantillon Tupafin 120 HT / Tupasol 120 HT :**

Cette expérience a été réalisée dans le but d'évaluer les modifications sur la poudre de tannin dues à l'action de la chaleur induite par la source de lumière. En ce sens, on force le tannin de quebracho à la thermo-oxydation.

Une certaine quantité de poudre de tannin de quebracho de type Tupafin ou Tupasol est placé dans une enceinte chauffée à environ 100°C (sans lumière) pendant 120 heures. Dans ce cas également, on note l'assombrissement de la couleur de la poudre de tannin mais cette fois-ci pas uniquement à la surface mais dans toute l'épaisseur de poudre présente. On démontre ainsi l'influence de la chaleur sur l'oxydation du tannin.

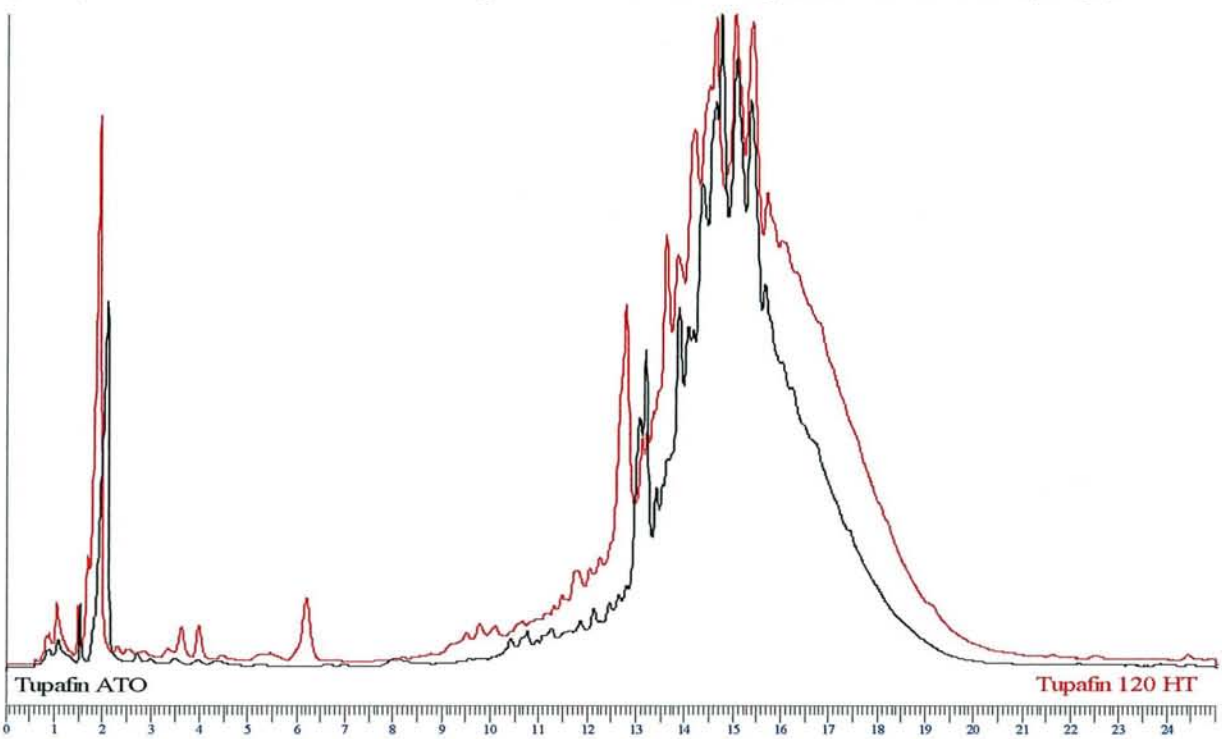
IV.5.2.1.2. Caractérisation chimique de ces échantillons avec les échantillons témoins :

Les échantillons ont été examinés par analyse spectroscopique infrarouge et chromatographie liquide haute performance (HPLC).

Dans le cas de l'analyse spectroscopique infrarouge, on ne note aucune différence flagrante entre les différents échantillons analysés.

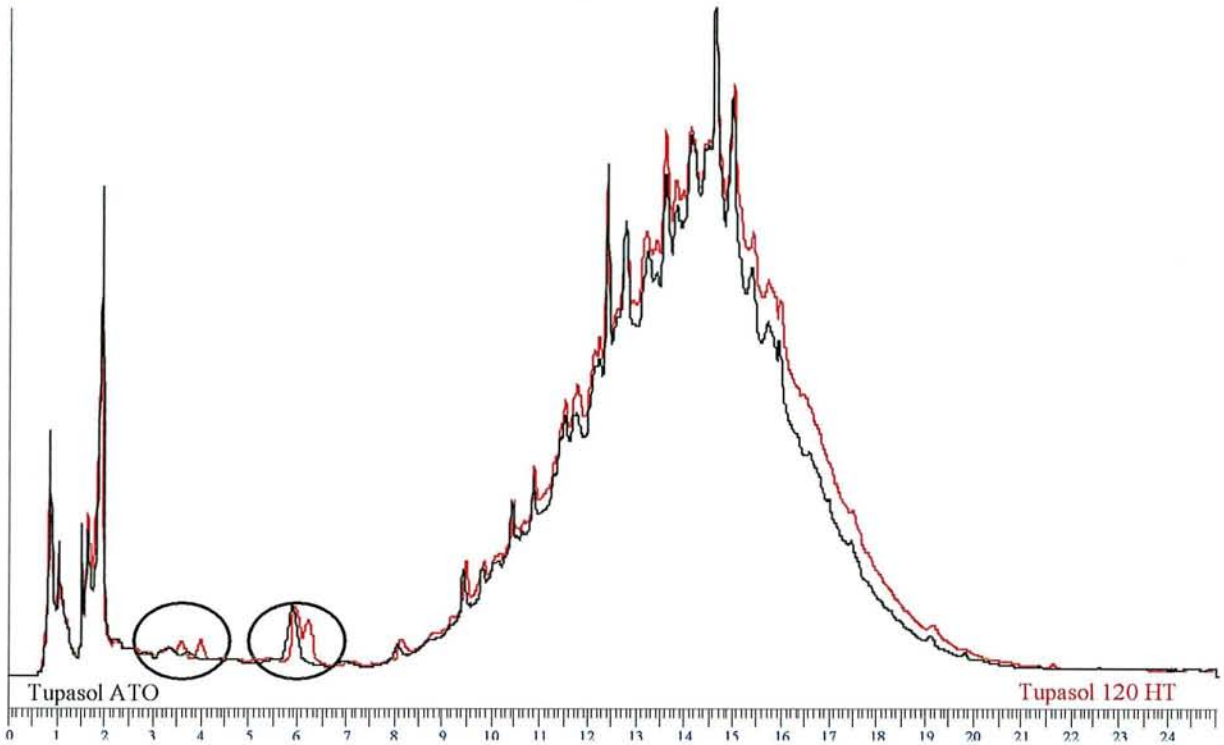
En analyse HPLC, les échantillons de tannin de type Tupafin, Tupasol, Tupafin 171 UV, Tupafin 120 HT et Tupasol 120 HT ont été comparés et présentent des différences :
les différences entre Tupafin et Tupafin 120 HT constatées résident dans l'apparition de trois nouveaux pics à $t_{r1} = 3.5$, $t_{r2} = 4.0$, $t_{r3} = 6.3$ sur le chromatogramme du Tupafin 120 HT alors que l'allure du reste du graphe reste la même comme le montre la figure IV.57.

Figure IV.57. : Chromatogramme HPLC du tannin de quebracho type Tupafin sans irradiation (noire) et avec irradiation à haute température sans lumière pendant 120 heures (rouge)



De la même manière, on constate l'apparition de trois nouveaux pics pour le tannin Tupasol, tannin de type sulfité vis à vis du Tupasol 120 HT.

Figure IV.58. : Chromatogramme HPLC du tannin de quebracho de type Tupasol sans irradiation (noire) et avec irradiation à haute température sans lumière pendant 120 heures (rouge)

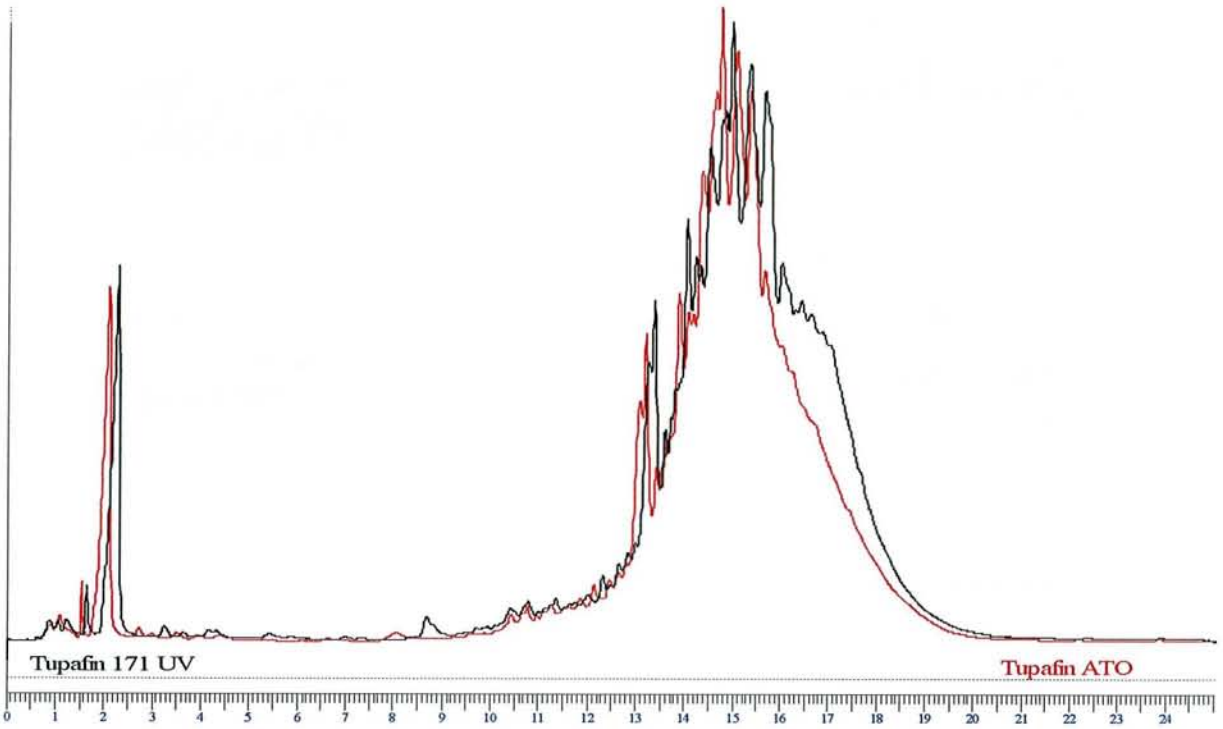


Ces pics correspondent à l'oxydation du tannin et à l'apparition des quinones …

En considérant les graphes IV.57. et IV.58., on remarque que l'oxydation du tannin Tupafin (quebracho non traité) est plus importante que celle du tannin Tupasol (quebracho sulfité). Ceci permet d'affirmer que la sulfitation apporte une stabilité au tannin de quebracho lui même et permet de rendre le tannin plus résistant à de telles sollicitations.

En comparant le tannin Tupafin avec le Tupafin 171 UV, on constate une modification de l'allure du spectre dans la section finale de la courbe (voir figure IV.59.).

Figure IV.59. :Chromatogramme HPLC du tannin de quebracho de type Tupafin sans irradiation et avec irradiation UV pendant 171 heures



L'analyse HPLC permet de se rendre compte que l'oxydation du quebracho est effective mais dépend essentiellement du type de tannin de quebracho et des conditions de l'expérience par exposition à la lumière ou à la chaleur

IV.5.2.1.3. Test de résistance à la lumière :

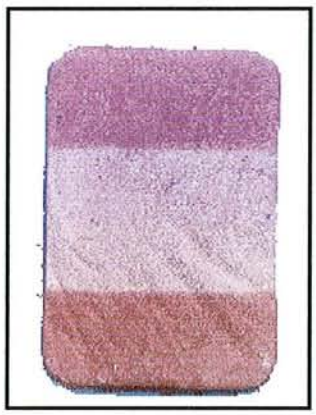
Les essais ont été réalisés sur des échantillons de cuir élaborés à partir des tannins étudiés. Le cuir est exposé pendant 4 heures pour la partie supérieure, non exposé pour la partie médiane et 24 heures pour la partie inférieure sous irradiation UV.

A l'issue de ce test, seul le tannin Tupasol, tannin sulfité, garde la même couleur avec ou sans irradiation alors que les autres échantillons de cuir subissent un assombrissement.(voir figure IV.60.)

Figure IV.60. : Photographie des échantillons de cuir irradiés sous lumière UV après 4 heures (partie supérieure), 24 heures (partie inférieure) et sans exposition (partie médiane)



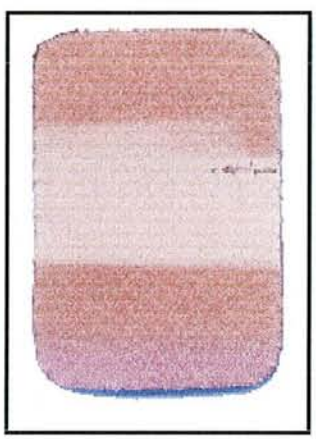
TUPAFIN



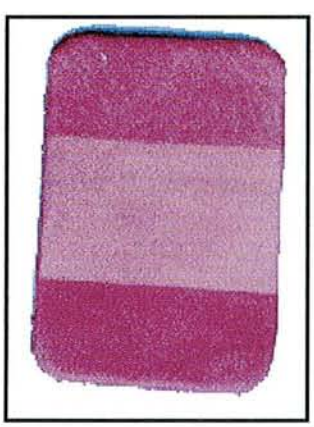
TUPAFIN 171 UV



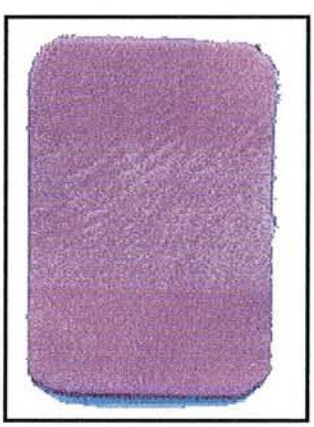
TUPAFIN 120 HT



TUPASOL



TUPASOL 120 HT



TUPASOL 171 UV

IV.5.2.2. Pré-oxydation de la solution de quebracho :

Les tannins de quebracho de type Tupafin et Tupasol ont été utilisés pour cet essai. Des solutions aqueuses à 10 % de poudre sèche de tannin ont été testées suivant différentes conditions d'oxydation.

IV.5.2.2.1. Utilisation d' agents de pré-oxydation sur le tannin de quebracho de type Tupafin et influence de la température sur ceux-ci :

Des essais utilisant différents agents de pré-oxydation ont été menés sous différentes températures. Les résultats sont rassemblés dans le tableau IV.44.

Tableau IV.44 : Essais réalisés sur le tannin de quebracho de type Tupafin avec différents agents de pré-oxydation à différentes températures

N° de l'échantillon	Masse de tannin Tupafin (g)	Masse d'eau (g)	Addition de Perborate de Sodium poudre (g)	Addition de H_2O_2 dilué à 35 % (mL)	Catalyseur : $Co(CH_3COO)_2 . 4 H_2O$ dilué à 10 % (mL)	T° (°C)	Durée (h)
0 (contrôle)	50	450	/	/	/	/	/
1	50	450	/	/	/	80	6
2	50	450	/	5 (soit 1 %)	0.5	30	6
3	50	450	/	5 (soit 1 %)	0.5	80	6
4	50	450	5	/	/	80	6

IV.5.2.2.1.1. Caractérisation chimique de ces échantillons et des échantillons témoins :

Dans le cas de l'étude spectroscopique infrarouge, aucune différence flagrante n'a été constatée entre les échantillons étudiés.

L'analyse HPLC n'est pas très concluante non plus, les chromatogrammes ne présentent pratiquement pas de différences. Pour les échantillons 2 et 3, on note la présence d'un pic qui apparaît aux alentours de t_{RT} = 1.00 min (temps de rétention). L'intensité de ce pic est beaucoup moins importante dans le cas de l'échantillon 3 pour lequel la température de l'expérience est de 80°C.

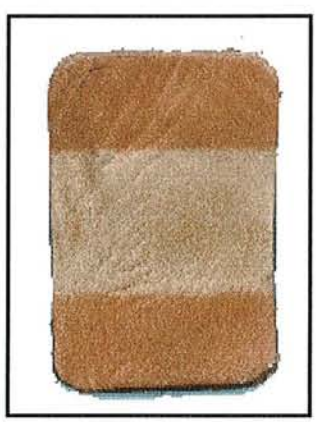
IV.5.2.2.1.2..Test de résistance à la lumière :

Les résultats ne sont pas exceptionnels : cependant, les échantillons de cuir qui présentent la meilleure résistance à l'exposition à la lumière sont ceux tannés à l'aide de tannin de quebracho pré-oxydé par le peroxyde d'hydrogène, soit les échantillons 2 et 3. Les photographies des cuirs tannés sont présentés ci-dessous (figure IV.61.).

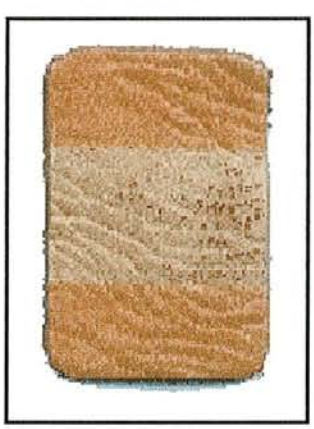
Document IV.61. : Photographies des cuirs exposés à la lumière UV pendant 4 heures (partie supérieure), non exposé (partie médiane) et exposés pendant 24 heures (partie inférieure)



ECHANTILLON 0



ECHANTILLON 1



ECHANTILLON 2



ECHANTILLON 3



ECHANTILLON 4

IV.5.2.2.2. Pré-oxydation du tannin de quebracho de différents types par des agents pré-oxydants : influence du pourcentage utilisé et de la température de réaction :

Dans ce cas, le pourcentage d'agent de pré-oxydation est plus élevé que dans le cas précédent. Encore une fois, on fait varier le type d'agent utilisé et la température.

Tableau IV.45. : Essais réalisés sur des tannins de quebracho de différents types faisant varier les agents de pré-oxydation, le pourcentage et la température

N° de l'échantillon	Masse et type de tannin (g)	Masse d'eau (g)	Addition de Perborate de Sodium poudre (g)	Addition de H_2O_2 dilué à 35 % (mL)	Catalyseur : $Co(CH_3COO)_2 . 4 H_2O$ Dilué à 10 % (mL)	T° (°C)	Durée (h)
5 (contrôle)	Tupasol, 50	450	/	/	/	/	/
6	Tupafin, 50	450	/	10 (soit 2 %)	1	30	6
7	Tupasol, 50	450	/	10 (soit 2 %)	1	30	6
8	Tupafin, 50	450	/	10 (soit 2 %)	1	80	6
9	Tupasol, 50	450	/	10 (soit 2 %)	1	80	6
10	Tupafin, 50	450	10	/	/	80	6
11	Tupasol, 50	450	10	/	/	80	6

IV.5.2.2.2.1. Caractérisation chimique de ces échantillons et des échantillons témoins :

Encore une fois, on ne note aucune différence évidente entre les spectres infrarouges enregistrés.

On ne remarque également pas de différences significatives entre les chromatogrammes HPLC.

En considérant les résultats du paragraphe précédent IV.5.2.2.1., on aurait pu s'attendre à une augmentation de l'intensité du pic obtenu à t_{RT} = 1.00 minute dans le cas du tannin traité avec 2 % de peroxyde d'hydrogène à 80 °C, tout particulièrement si l'on compare ce résultat à celui obtenu pour une température de 30°C, mais ce n'est pas le cas.

Il semble donc qu'il n'y ait pas de lien direct entre le pourcentage de peroxyde d'hydrogène utilisé et la température de la réaction et l'intensité du pic obtenu.

Dans le cas des échantillons traités avec le tannin de quebracho sulfité (Tupasol), on remarque que le pic obtenu à t = 3.00 minutes est présent que le tannin soit traité ou non avec le peroxyde d'hydrogène ou le perborate de sodium alors qu'il disparaît pour un tannin de type Tupafin non traité.

Ceci signifie que ce pic est lié à la sulfitation du tannin et à la présence d'espèces chimiques en relation avec ce traitement.

Pour les tannins pré-oxydés par le perborate de sodium, on note la présence d'un pic supplémentaire à t = 2 minutes.

Néanmoins, les différents chromatogrammes restent globalement très similaires et il est très difficile de distinguer des tendances générales.

IV.5.2.2.2.2.Test de résistance à la lumière :

Les meilleurs résultats sont obtenus pour les cuirs traités avec les échantillons 6 et 7, à savoir les peaux tannées avec le tannin de quebracho pré-oxydé au peroxyde d'hydrogène (voir photos en Annexes 3N).

IV.5.2.2.3. Etude de l'influence du pH de la solution sur l'oxydation :

Les différents résultats sont rassemblés dans le tableau suivant :

Tableau IV.46. : Essais réalisés sur des tannins de quebracho de différents types en faisant varier les agents de pré-oxydation, les pourcentages et la température

N° de l'échan -tillon	Masse et type de tannin (g)	Masse d'eau (g)	Masse de soude diluée à 50 % (g) et pH atteint	Addition de Persulfate de Sodium poudre (g)	Addition de H_2O_2 dilué à 35 % (mL)	Catalyseur : $Co(CH_3COO)_2 . 4 H_2O$ dilué à 10 % (mL)	T° (°C)	Durée (h)
12	Tupasol, 50	450	1 (pH 7.5)	/	5 (soit 1 %)	0.5	80	6
13	Tupasol, 50	450	1 (pH 7.5)	/	5 (soit 1 %)	0.5	30	6
14	Tupasol, 50	450	1 (pH 7.5)	5 (soit 1 %)	/	/	80	6
15	Tupasol, 50	450	1 (pH 7.5)	5 (soit 1 %)	/	/	30	6

Pour tous ces échantillons (sauf l'échantillon 16 décrit ci-dessous), une solution d'acide formique diluée à 85 % (HCOOH) a été additionnée en fin de réaction de manière à amener le pH à 4. La quantité de solution ajoutée est variable suivant les échantillons.

Pour l'échantillon 16, un autre catalyseur a été utilisé, qui nécessite une réaction en deux étapes :
50 g de tannin de quebracho de type Tupasol (sulfité) a été additionné à 450 g d'eau à 80 °C pendant 30 minutes. 10 mL de peroxyde d'hydrogène dilué à 35 % a alors été additionné, ce qui correspond à 1 % de la solution totale. Le catalyseur utilisé est cette fois-ci le dichlorure d'Etain ($Sn Cl_2$) à hauteur de 0.5 g et l'ensemble est laissé à 80°C pendant 30 minutes.
A la fin de la réaction, le produit utilisé est alors mis sous forme poudre.

IV.5.2.2.3.1. Caractérisation chimique de ces échantillons et des échantillons témoins :

Les spectres obtenus en analyse Infrarouge et HPLC ne permettent pas de distinguer les différents échantillons.
Les échantillons de cuir testés pour leur résistance à la lumière ne présentent pas de bons résultats.

Il est donc nécessaire d'exclure l'utilisation d'un pH élevé.

IV.5.2.3. Finition des cuirs tannés au tannin de quebracho pré-oxydé :

Cette expérience a été réalisée en utilisant uniquement le tannin de quebracho pré-oxydé sur les peaux salées. Le test de résistance à la lumière sur les échantillons de cuirs montre que, même si l'assombrissement de la couleur du cuir est constaté sur tous les échantillons, cet assombrissement reste superficiel puisque, lorsque l'on prélève un morceau de cuir, on s'aperçoit que la couleur n'est pas modifiée dans les couches internes du cuir.
En tenant compte de ces résultats, différents agents chimiques ont été utilisés en tant qu'agents de finition des cuirs, avec une pénétration dans l'épaisseur du cuir plus ou moins importante.
Deux méthodes ont été mises en oeuvre :

- **1ère méthode** : une bande de cuir, tannée à l'aide de tannin de quebracho, a été divisée en petits échantillons (voir dessin ci-dessous). Chaque échantillon a été « mouillé » par une solution de l'agent chimique choisi pendant une heure puis la pièce de cuir a été lavée à l'eau claire et séchée de manière à ensuite effectuer l'essai de résistance à la lumière après 4 et 24 heures d'exposition.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11

- **2ème méthode** : Le cuir tanné par le tannin de quebracho a été cette fois-ci trempé dans une solution de l'agent chimique choisi pendant au moins une heure. Le cuir a ensuite été lavé et laissé séché avant de procéder au test de résistance à la lumière.

Il est important de constater que les deux différentes méthodes permettent d'obtenir des interactions de natures différentes entre la peau et l'agent chimique de finition. Par la première méthode, l'agent chimique est appliqué de manière superficielle à la surface du cuir alors que dans la deuxième méthode, la pénétration de l'agent chimique dans le cuir est complète et se fait dans toute l'épaisseur. Dans tous les cas, ces traitements restent des traitements de finition du cuir et ne doivent en aucun cas être considérés comme des processus de tannage.

IV.5.2.3.1. Résultats obtenus avec la première méthode :

Une bande de cuir tannée au tannin de quebracho mais non graissée est découpée en 11 sections sur lesquelles on applique les agents chimiques suivants :

1 : rien
2 : solution de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) diluée à 10 %
3 : solution de perborate de sodium diluée à 2.5 %
4 : solution de glyoxal diluée à 10 %
5 : solution de bisulfite de sodium diluée à 10 %
6 : solution d'hydrosulfite de sodium et de dithionite diluée à 5 %
7 : solution de sulfate d'aluminium diluée à 5 %
8 : solution de polyacrylamide de masse molaire 2000 g / mol diluée à 10 %
9 : Solution à base de résine mélaminique diluée à 10 %
10 : Solution d'acide ascorbique L (+), vitamine C diluée à 5 %
11 : Solution à base de gélatine diluée à 5 %

Tous les résultats obtenus en essai de résistance à la lumière aboutissent aux mêmes types de conclusions, à savoir que les échantillons de cuir ont une mauvaise résistance à la lumière (voir photos en Annexes 3N). Le traitement par cette méthode est sans doute trop superficiel pour améliorer la résistance du cuir à la lumière.

IV.5.2.3.2. Résultats obtenus avec la deuxième méthode :

Des solutions aqueuses à base des mêmes agents chimiques que ceux numérotés précédemment de 1 à 11 ont été préparées de manière à immerger le cuir tanné mais non graissé une heure sous agitation en utilisant le même mode opératoire que le tannage proprement dit.
Une formulation supplémentaire est testée :
12 : solution d'acide hypophosphorique diluée à 10 %

Le test de résistance à la lumière donne des résultats satisfaisants en terme de vieillissement du cuir pour l'échantillon n° 9, correspondant au traitement avec la mélamine. Les autres cuirs

présentent des variations de couleur importantes et dénotent en ce sens une mauvaise résistance à la lumière. (voir photos en Annexes 3N).

IV.5.2.3.3. Conclusions :

Les meilleurs résultats ont été obtenus dans le cas de peau salée tannée par le tannin de quebracho pré-oxydé au peroxyde d'hydrogène et si on considère la phase de finitions le traitement par l'immersion dans une solution à base de résine MUF.

IV.6. Essais industriels de tannage de cuir :

IV.6.1. Introduction :

En considérant les meilleurs résultats obtenus en tannage de cuir et en tenant compte de l'étude réalisée par notre partenaire italien, il a été décidé de réaliser 6 essais industriels qui ont été pris en charge par notre partenaire anglais, Holmes Halls (Processors) Ltd, Hull, tannerie industrielle.
Les essais les plus performants ont permis de sélectionner le tannage par copolymères tannin / résine MUF. La résine MUF retenue est celle de rapport molaire (M+U) : F 1 : 1.8 et de ratio massique M : U 47 : 53, dont l'utilisation est commune à tous les essais. Par contre, différents tannins ont été utilisés : tannin de châtaignier C, liqueur de quebracho préoxydée (voir paragraphe IV.5.2.2.), et tannin de mimosa.

IV.6.2. Présentation des méthodes de tannage :

Deux méthodes de tannage ont été utilisées :

- Méthode 1 : Il s'agit de la méthode mise en oeuvre pour la campagne de tannage systématique (voir paragraphe III.4.2.) dans le cas d'une proportion massique tannin / MUF 50/50.
- Méthode 2 : C'est une méthode de tannage définie par notre partenaire italien, qui met en œuvre un seul bain de tannage dans lequel on additionne en proportion massique directement 43 % du tannin végétal, 14 % de résine MUF et 43 % d'un tannin synthétique. Il faut ajouter que cette étape de tannage est précédée d'un lavage des peaux juste salées

de type « pickeld pelt » et que cette phase de tannage est également suivie d'une étape de graissage.

Néanmoins, certaines modifications ont pu être apportées sur ces méthodes de manière à s'adapter aux conditions expérimentales disponibles chez notre partenaire anglais.

Pour la méthode 1, l'eau est normalement ajoutée en une seule fois en début de tannage en proportion de 150 % de la masse de peau à tanner à une température de 25°C. Ici pour des raisons expérimentales, l'eau est additionnée en deux fois , 50 % au début et 100 % en même temps que l'addition de la résine MUF.

De même, les températures sont différentes : l'eau additionnée est à une température de 30°C au départ, et l'ensemble est laissé toute la nuit donc la température de l'ensemble évolue progressivement vers une température ambiante.

Pour la phase à 50°C, l'eau ajoutée en même temps que la résine est à 50°C au début mais il n'est pas possible de maintenir l'ensemble à cette température pendant 3 heures.

En ce qui concerne la méthode 2, l'utilisation d'un aldéhyde en prétannage a été éliminée et le pourcentage des matières grasses introduites en fin de processus a été nettement diminué.

Les deux méthodes sont présentées dans les tableaux IV.47. et IV.48. et les quantités de matières premières sont calculées pour une masse de 100 kg de peaux salées acidifiées fournies par notre partenaire italien.

Tableau IV.47. : Méthode 1, adaptée de la méthode de tannage systématique

Phase du processus	Quantité (kg)	Désignation des matières premières	Température (°C)	Durée (min)
neutralisation	50 1 0,25	eau formate de sodium bicarbonate de sodium	30	 30 30
contrôle ajuster si nécessaire		pH entre 4,8 et 4,2		
tannage 1er jour	20	tannin naturel		120
laisser toute la nuit, agitation 5 minutes par heure				600
tannage 2ème jour	100	eau	50	
	20	résine MUF		180
fixation	0,5	acide formique		20
	0,5	acide formique		20
	0,5	acide formique		20
contrôle		pH entre 3,2 et 3,5		
vidange				20

lavage	300	eau	20	20
vidange				20

Tableau IV.48. : Méthode 2, adaptée de la méthode proposée par notre partenaire italien

Phase du processus	Quantité (kg)	Désignation des matières premières	Température (°C)	Durée (min)
lavage	150	eau	30	20
vidange				20
neutralisation	100 1 0,25	eau formate de sodium bicarbonate de sodium	30	 30 30
contrôle ajuster si nécessaire		pH entre 4,8 et 4,2		
tannage	15	tannin naturel		120
	5	résine MUF		
	15	tannin synthétique (syntan)		
laisser toute la nuit, agitation 5 minutes par heure				600
graissage	100	eau	60	
	2	matière grasse		60
fixation	0,5	acide formique		20
	0,5	acide formique		20
	0,5	acide formique		20
contrôle		pH entre 3,2 et 3,5		
vidange				20
lavage	300	eau	20	20
vidange				20

Document IV.62. : Dispositif expérimental de notre partenaire britannique, foulon de tannage



IV.6.3. Remarques sur les méthodes de tannage :

- Dans l'application de la méthode 1 avec utilisation du tannin de mimosa, on remarque que pratiquement 50 % de l'eau additionnée a été immédiatement absorbée par le tannin.

- Des problèmes ont été rencontrés lors de l'utilisation de l'extrait liquide de tannin de quebracho préoxydé pour les deux méthodes. Même si la quantité additionnée est en fait le double de la quantité normalement ajoutée dans le cas d'un tannin poudre puisqu'il faut tenir compte de l'eau présente dans la forme liquide, la solution tannante n'arrivait pas à pénétrer la peau et le lendemain de la nuit de tannage, il a fallu ajouter une quantité de tannin synthétique, syntan de nature crésylique, produit plutôt toxique sans influence sur le vieillissement à la lumière, de manière à favoriser la pénétration du tannin de quebracho dans la peau.

- La durée totale du processus de tannage est de 24 heures pour la méthode 1 et de 22 heures pour la méthode 2. Ce temps ne prend pas en compte le traitement de la peau brute pour arriver à la forme salée de type pickled pelt puisque le tannage a été effectué directement sur ce type de peau salée, fournie par le partenaire italien. Or, pour des raisons économiques de rendement industriel, le processus de tannage ne doit normalement pas excéder 24 heures, incluant le traitement des peaux brutes en peaux salées de type pickled pelt.

- Pour les 6 essais réalisés, on remarque que l'addition directe du tannin végétal sur la peau conduit à une crispation de la fleur de la peau et cet effet ne se trouve pas modifié par la suite du processus de tannage. Il serait donc peut-être important de réaliser un prétannage léger pour éviter ce phénomène et préparer la peau à recevoir le tannin et favoriser sa pénétration. Un tannin synthétique de type naphtalène pourrait agir en ce sens.

IV.6.4. Analyse des résultats :

A la fin du processus, les cuirs obtenus ont été stockés en pile pendant deux jours avant d'être mis à sécher. Chaque cuir obtenu a été caractérisé par les méthodes suivantes reconnues par les normes et standards britanniques spécifiés :

- Epaisseur (mm) [*BS 3144 : 1968*, méthode 3]
- Masse par unité de surface (g / m²) [FLTM BN 106-01]
- Densité (kg / m^3) [*BS 3144 : 1968*, méthode 4]
- Déchirement [N / mm] parallèlement et perpendiculairement à l'épine dorsale [*BS 3144 : 1968*, méthode 6]
- Elasticité [N / mm²]] parallèlement et perpendiculairement à l'épine dorsale [*BS 3144 : 1968*, méthode 5]
- Elongation (%) à 100 N et jusqu'à la rupture] parallèlement et perpendiculairement à l'épine dorsale [*BS 3144 : 1968*, méthode 5]
- Stabilité à la température (% de rétrécissement) à 100 ± 5°C après 1, 2 ou 3 cycles et changement de couleur en conséquence (échelle subjective graduée de 1 à 5, 5 présentant la meilleure résistance à la lumière) [FLTM BN 105-03].

Les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant et comparés aux spécifications des normes dans le cas de cuir tanné au chrome destiné à la garniture de sièges d'automobiles :

Tableau IV.49. : Caractérisation des cuirs obtenus et comparaison avec les spécifications des normes

N° de méthode	Méthode 1	Méthode 1	Méthode 1	Méthode 2	Méthode 2	Méthode 2	Spécification de la norme
tannin employé	châtaignier C	quebracho préoxydé	mimosa	châtaignier C	quebracho préoxydé	mimosa	
épaisseur (mm)	3,5	3,14	3,02	3,08	2,46	2,60	1,3 / 1,5
masse/surface (g / m²)	2642	2182	1997	2601	1810	1775	700 - 860
densité (kg / m3)	755	695	661	845	736	683	non spécifié
déchirement (N / mm)							minimum 40
parallèle	60,32	29,51	35,19	77,42	66,67	88,46	
perpendiculaire	48,00	27,42	38,98	86,89	84,62	96,15	
élasticité (N/mm²)							minimum 8
parallèle	11,94	14,29	13,55	20,95	19,20	21,40	
perpendiculaire	10,56	13,11	18,10	16,19	21,28	22,31	
élongation à 100 N (%)							minimum 12
parallèle	2	2	19	2	6	22	
perpendiculaire	2	3	6	3	6	12	
élongation à la rupture (%)							40-60
parallèle	20	25	52	31	42	55	
perpendiculaire	16	38	35	56	36	49	

stabilité à la température (°C)	95,1	95,6	98,0	**93,6**	97,0	97,0	95-100
rétrécissement 1er cycle (%)	**9**	**9,5**	**9,8**	**8,1**	**8,9**	**8,9**	maximum 5
rétrécissement 2ème cycle (%)	**9,5**	**9,5**	**10,3**	**9,1**	**9,4**	**9,4**	
rétrécissement 3ème cycle (%)	**10**	**10**	**10,3**	**9,1**	**9,4**	**9,4**	
variation de couleur (1 à 5)	4	4 \ 5	4	4	4	4 \ 5	\

Les résultats ne satisfaisant pas aux spécifications des normes sont indiqués en rouge. Différents commentaires peuvent être faits :

- Pour les deux méthodes, il semble que l'utilisation du tannin de châtaignier donnent les cuirs les plus épais et les plus rigides, beaucoup plus difficiles à découper que les cuirs tannés par le tannin de mimosa. Ceci est un fait connu, qui, rappelons le, est lié à la faible réactivité des groupes méthylols de la résine MUF avec les tannins hydrolysables. Le réseau indépendant de résine durcie qui se forme a de grandes difficultés à pénétrer la peau, ce qui explique l'aspect rigide du cuir (voir paragraphe IV.3.2.10.2.).

- La masse par unité de surface des cuirs produits est très élevée, de même que l'épaisseur des cuirs Les peaux de type pickled pelt fournies par notre partenaire européen ont une très forte épaisseur par rapport aux peaux utilisées normalement par notre partenaire britannique. Néanmoins, ce problème peut être corrigé par un refendage suivi d'un retannage léger et d'un graissage de la peau.

- Les résultats obtenus pour l'élongation à 100 N et à la rupture sont en dessous des spécifications mais encore une fois cela est lié à la forte épaisseur des peaux de type pickled pelt. Une épaisseur plus fine améliorerait considérablement ces résultats. De plus, une lubrification et un graissage supplémentaires conduiraient également à une hausse des valeurs.

- Les valeurs de résistance au déchirement et l'élasticité sont correctes et peuvent être encore améliorées par graissage du cuir.

- La stabilité à la température qui dépend également de l'épaisseur de la peau : les résultats sont assez similaires pour les deux méthodes. Le changement de couleur induit par la

chaleur diffère peu pour les deux méthodes et le tannin qui donne les pires résultats est le mimosa.

Une étude du vieillissement à la lumière a également été réalisée sur des échantillons de cuir (voir Annexes 3P) avec une exposition à la lumière UV pendant 24 heures pour le tiers supérieur, 48 heures pour le tiers inférieur et pas d'exposition pour la partie médiane. Il y a très peu de différences entre les deux méthodes mais le tannin de mimosa là encore présente les moins bons résultats .

IV.6.5. Perspectives et essais industriels complémentaires :

Les informations fournies par cette étude nous indiquent que cette première campagne d'essais industriel est loin d'être décevante et laisse même présager des résultats tout à fait satisfaisants si on prend la peine de modifier un peu la méthode de tannage, en particulier en introduisant une phase de prétannage qui permettrait de préparer la peau à la pénétration et à la fixation du tannin végétal. Il est important également d'ajuster la durée du processus de tannage à 24 heures, incluant la préparation des peaux de type pickeld pelt à partir des peaux brutes. Une nouvelle méthode de tannage est ainsi proposée pour les essais industriels à poursuivre. De plus, il est important de signaler que les spécifications établies pour la garniture de sièges pour automobiles sont des plus strictes.

Tableau IV.50. : Nouvelle procédure de tannage définie pour les essais industriels à venir

Phase du processus	Quantité (kg)	Désignation des matières premières	Température (°C)	Durée (min)
lavage	300	eau	35	
	0,2	chloride d'ammonium		20
vidange				10
déchaulage	100	eau	35	
	1,5	sulfate d'ammonium		
	0,25	métabisulfite de sodium		60
contrôle		pH entre 8,7-9,2		
vidange				10
lavage	300	eau	20	20
vidange				10
préparation peau type pickeld pelt	5	sel		
	1	formate de sodium		15
		vérifier si le degré Baumé > 7		
	0,9	Acide sulfurique dilué 1 : 10		
	0,5	Acide formique dilué 1 : 10		120
contrôle		pH entre 3,4-3,6		

prétannage	5	oxazolidine neosyn RW		15
	2	syntan Truposol WBF		90
contrôle		pH entre 3,8-4,0		
tannage	20	tannin naturel		120
laisser toute la nuit, agitation 5 minutes par heure				600
fixation	100	eau	45	
	15	résine MUF		180
	0,5	acide formique		20
	0,5	acide formique		20
	0,5	acide formique		20
contrôle		pH entre 3,2 et 3,5		
vidange				10
lavage	300	eau	20	20
vidange				10

IV.7. Références bibliographiques

Bahr, U. et al. : *Mass Spectrometry of Synthetic Polymers by UV-Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization.* Anal.Chem, 64, 2866-2869, 1992.

Bosch, T. et al. : *Characterization of retanned chrome bovine leather by thermomechanical analysis.* J Appl Polymer Sci., 82, 314-322, 2001.

Botha, J.J., Ferreira, D., Roux, D.G. : J Chem Soc Chem Commun., 700, 1978.

Breitmaier, E. et al. : *Carbon-13 NMR Spectroscopy.* 3rd Edition, VCU Weinheim, 1987.

BS 3144 : 1968 : *Methods of sampling and physical testing of leather.*

Bunday, B.D. : *Basic optimisation methods.* Edward Arnold, 1984.

Cremonini, C. : *Amélioration de la résistance à l'eau des résines Urée-Formaldéhyde.* Thèse de Doctorat, UHP, Nancy I, France, 1999.

Danis, P.O. et al. : *The analysis of water-soluble polymers by matrix-assisted laser desorption time-of-flight mass spectrometry.* Org.Mass Spectrom., 27, 843-846, 1992.

Ehring H, et al. *: Role of photoionization and photochemistry in ionization processes of organic molecules and relevance for Matrix-Assisted Laser Desorption Ionization Mass Spectrometry.* Org. Mass. Spectrom., 27, 472-480, 1992.

Fechtal, M. et Riedl, B. : *Use of eucalyptus and acacia mollissima bark extract-formaldehyde adhesives in particleboard manufacture.* Holzforschung, 47: 349-357, 1993.

Haslam, E. : J. Soc. Leather Technol. Chem., 81, 45, 1997.

Jaffe, M. et al. : *Characterization of polymeric materials.* 2nd ed., Turi, E.A., Ed., Academic Press, New York, Vol. II, Chapter 7, pp 1809-1812, 1997.

Kamoun, C. *: Mise au point de nouveaux adhésifs aminoplastiques pour panneaux de particules.* Thèse de Doctorat, UHP, Nancy I, France, 2000.

Lollar, R.M. : *The mechanism of vegetable tannage.* O'Flaherty. ; Roddy,W.T. ; Lollar, RM. (ed), The chemistry and technology of Leather, New York, Reinhold, p 201-219, 1958.

Masson, E. et al., (1) : *Comparative kinetics of induced radical autocondensation of polyflavonoid tannins. i. modified and nonmodified tannins.* J Appl Polymer Sci., 60, 263-269, 1996.

Masson, E. et al., (2) : *Comparative kinetics of the induced radical autocondensation of polyflavonoid tannins. iii. micellar reactions vs. cellulose surface catalysis.* J Appl Polymer Sci., 60, 1655-1664, 1996.

Masson, E. et al. : *Comparative kinetics of the induced radical autocondensation of polyflavonoid tannins. ii. flavonoid units effects.* J Appl Polymer Sci., 64, 243-265, 1997.

Meikleham, N. et al. : *Induced accelerated autocondensation of polyflavonoid tannins for phenolic polycondensates i: ^{13}C-NMR, ^{29}Si-NMR, X-ray, and polarimetry studies and mechanism.* J Appl Polymer Sci., 54, 1827-1845, 1994.

Mercer, T.A. et al. : *Considerations on the principles of preparation of Melamine-Urea-Formaldehyde adhesive resins for particleboards.* Holzforschung und Holzverwertung, No 3, 51-54, 1994.

Mercer, T.A. et al. : *A ^{13}C-NMR analysis method for MF and MUF resins strength and formaldehyde emission from wood particleboard. I. MUF Resins.* J Appl Polymer Sci., 61, 1687-1695, 1996.

Noferi, M. et al. : *Antioxidant characteristics of hydrolysable and polyflavonoid tannins : an ESR kinetics study.* J. Appl. Polym. Sci., Vol. 63, 475-482, 1997.

Panangama, L.A. et al. : *A ^{13}C-NMR analysis method for MF and MUF resins strength and formaldehyde emission.* J Appl Polymer Sci., 59, 2055-2068, 1996.

Pizzi, A. : *Wood Adhesives Chemistry and Technology.* Vol. 1., Dekker, New York 1983.

Pizzi, A. : *Advanced wood adhesives technology.* Marcel Dekker Inc, New York, 1994.

Pizzi, A., Cameron, F.A., Eaton, N.J. : J Macromol Sci Chem Ed., A23(4), 515, 1986.

Pizzi, A. et Stephanou, A. : *A ^{13}C NMR study of polyflavonoid tanning adhesive intermediates. i: noncolloidal performance determining rearrangements.* J Appl Polymer Sci., 51, 2109-2124, 1994.

Presch, E. et al. : *Tables of spectral data for structure and determination of organic components.* 2nd edition, Springer-Varlag, Berlin, 1989.

Press, W.H. et al. : *Numerical recipes : the art of scientific computing.* Cambridge University Press, 1987.

Properzi, M. : *Développement et utilisations de nouvelles résines Mélamine-Urée-Formaldéhyde (MUF) pour le bois.* Thèse de Doctorat, UHP, Nancy I, France, 2002.

Soulard, C. et al. : *Uron et Uron – Urea-Formaldehyde resins.* J Appl Polymer Sci., 72, 277-289, 1999.

Tang, H.R. et al. : *Studies on Commercial Tannin Extracts.* XXI IULTCS (International Union of Leather Trades Chemists), Proceedings, Barcelona, Spain, pages 1503-1527, September 1991.

Thompson, D. et Pizzi, A. : *Simple ^{13}C-NMR methods for quantitative determinations of polyflavonoid tannin characteristics.* J Appl Polymer Sci., 55, 107-112, 1995.

PARTIE V

CONCLUSION GENERALE

L'objectif de ce travail est de mettre au point de nouveaux agents de tannage, respectueux de l'environnement, en substitution partielle voire totale des sels de chrome pour le tannage du cuir. Pour formuler ces nouveaux agents de tannage, des copolymères de tannins et de déchets lignocellulosiques ont été associés à des matériaux synthétiques.
Les matériaux synthétiques utilisés sont de deux types, constituant les deux voies de recherche principales de ce travail :

- Dans un premier temps, l'utilisation de l'acide acrylique copolymérisé avec les matériaux naturels a conduit à des résultats relativement satisfaisants dans le cas de retannage de peaux déjà prétannées au chrome (peaux de type wet blue). Toutefois, ces systèmes ne sont en aucun cas applicables pour un tannage direct des peaux simplement salées.
  Ainsi, cette première voie de recherche a permis de mettre en œuvre une solution pour une substitution partielle des sels de chrome. Une substitution totale n'étant pas possible par cette voie, un second axe de travail a été développé.

- Dans la deuxième partie du travail, des substitutions partielles et totales des sels de chrome par utilisation de tannins végétaux corréagis avec la résine MUF se sont avérées très positives. Cette solution est possible et réalisable à la fois dans le cas d'un tannage direct ou d'un retannage sur peau déjà prétannée au chrome. Les résultats sont tout à fait comparables à ceux obtenus dans le cas du cuir traité au chrome que ce soit en termes de vieillissement, de stabilité de la couleur à la lumière, ou de température de rétrécissement du cuir. Ce dernier paramètre est beaucoup plus difficile à maîtriser et des améliorations très importantes ont pu être apportées par ces nouvelles formulations. Cependant, dans le cas du tannin de châtaignier, les améliorations sont nettement moins visibles, mais l'utilisation d'un mélange de tannins de châtaignier et de mimosa permet d'obtenir des résultats comparables à ceux du chrome pour certaines formulations (des expériences préliminaires réalisées au laboratoire vont dans ce sens).

- L'innovation technologique de ce travail de recherche repose sur la mise au point et l'utilisation de résines MUF totalement nouvelles pour le traitement du cuir. En effet, ces résines sont à la fois bien plus avancées en termes de technologie et de performance et bien moins chères que les résines MUF actuellement disponibles sur le marché du tannage du cuir. Cette technologie est ainsi immédiatement exploitable et commercialisable dans l'industrie.

- Les bons résultats obtenus dans le cas des trois tannins retenus (châtaignier, mimosa et quebracho) montrent que cette approche est applicable avec succès à n'importe quel type d'extrait de tannin hydrolysable et / ou polyflavonoïde. Ainsi, l'utilisation d'espèces actuellement peu considérées pour cette application comme les extraits de tannins de pin ou autres est une piste prometteuse.

- Enfin, de nouveaux systèmes d'analyse des cuirs produits ont été développés et comparés aux systèmes d'analyses classiques de l'industrie du cuir. Ainsi, le suivi de la cinétique par Résonance Paramagnétique Electronique (RPE) et les études de vieillissement à la lumière UltraViolette en QUV ou cellule de vieillissement de type SEPAP ont fourni des résultats qu'il a été possible de corréler avec ceux obtenus en vieillissement à la lumière de la couleur par des méthodes colorimétriques classiques. Des modèles mathématiques intéressants ont d'ailleurs pu être développés dans cette optique. De même, l'Analyse ThermoMécanique (TMA) effectuée en traction sur des échantillons de cuir s'est révélée être une méthode puissante dont les résultats ont été corrélés par l'intermédiaire de différents modèles mathématiques avec la température de rétrécissement classique. Cette méthode, menée pour la première fois sur des échantillons de cuir a également permis de mieux comprendre certains mécanismes réactionnels au niveau moléculaire jusqu'alors inexpliqués qui se développent sous influence thermique.

Ces résultats ont finalement permis d'isoler les formulations les plus performantes qui ont été testées dans des dispositifs industriels de tannage. Les premiers essais sont concluants et doivent être complétés par la mise en place d'un mode opératoire révisé adapté à l'outil industriel de production.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Références bibliographiques

Allcock, H.R. et Lampe, F.W. : *Contemporary polymer chemistry.* Prentice-Hall, New Jersey, 1990.

Atkins, P.W. : *Physical Chemistry.* 5th edition, Oxford Academy Press, 1994.

Bahr, U. et al. : *Mass Spectrometry of Synthetic Polymers by UV-Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization.* Anal.Chem, 64, 2866-2869, 1992.

Bailey, A.J. et al. : *The biological significance of the collagen crosslinks.* Nature (Lond.), 251, 105, 1974.

Bailey, A.J. et Paul, R.G. : *Collagen : a not so simple protein.* J. Soc. Leather Technol. Chem., 82, 104-110, 1998.

Baiocchi, C. et al. : *Synthetic tanning agents. Characterization, control of synthesis and assessment of correlations between product composition and tanning properties by reversed-phase high performance liquid chromatography.* Chromatographia, Vol. 28, No 7/8, October 1989.

Bajza, Z. et al. : *Application of FT-infrared spectroscopy to the study of structural changes of leather during tannery processing.* J. Soc. Leather Technol. Chem., 81, 219-223, 1997.

Barnard, J. et Tandt, H. : Proceedings of the SLTC (S.A. Section), Annual Convention, 1998.

Bitcover, E.H. et al. : *Pilot-plant study of flocculation of suspended solids in lime-sulfide unhairing effluents.* J. Amer. Leather Chem. Ass., 75, 108, 1980.

Bitcover, E.H. et al. : *Effect of effluent composition variables on flocculation of suspended solids in lime-sulfide unhairing effluents.* J. Amer. Leather Chem. Ass., 72, 426, 1977.

Bosch, T. et al. (1) *: Influence of different retanning agents on the physical and structural properties of chrome leather.* J. Soc. Leather Technol. Chem., 83, 243-247, 1999.

Bosch, T. et al. (2) *: Optimisation of a retanning mixture for ovine full chrome leather.* J. Soc. Leather Technol. Chem., 83, 248-251, 1999.

Bosch, T. et al. (3) *: Thermal properties of ovine clothing leathers as a function of the retanning agents.* J. Soc. Leather Technol. Chem., 83, 296-299, 1999.

Bosch, T. et al. : *Characterization of retanned chrome bovine leather by thermomechanical analysis.* J. Appl. Polym. Sci, 82, 314-322, 2001.

Botha, J.J., Ferreira, D., Roux, D.G. : J Chem Soc Chem Commun., 700, 1978.

Bowes, J.H. : *Progress in leather science.* BLMRA, p. 527, 1948.

Breitmaier, E et Voelter, W. : *Carbon-13 spectroscopy*, 13th edition, VCH, Weinheim, 1987.

Breitmaier, E. et al. : *Carbon-13 NMR Spectroscopy*. 3rd Edition, VCU Weinheim, 1987.

Brown, E.M. et al. : *A conformational study of collagen as affecting by tanning procedure procedures*. J. Amer. Leather Chem. Ass., 92, 225-233, 1997.

Brown, E.M. : *Effects of neutral salts on collagen structure and chromium-collagen interactions*. J. Amer. Leather Chem. Ass., 94, 59-67, 1999.

BS 3144 : 1968 : *Methods of sampling and physical testing of leather.*

Bunday, B.D. : *Basic optimisation methods*. Edward Arnold, 1984.

Cadahía, E. et al. : *Gel permeation chromatographic study of the molecular weight distribution of tannins in the wood, bark and leaves of Eucalytus spp.* Chromatographia, Vol. 42, No 1/2, 95-100, 1996.

CE No 1980 : *Règlement (CE) No 1980/2000 du Parlement Européen et du Conseil du 17 juillet 2000 établissant un système communautaire révisé d'attribution du label écologique.* Journal Officiel, No L 237, p 1-12, 21/09/2000.

Chagne, V. et al. : *Review of chrome tanning, Part I.* Leather, p 17-26, 1996.

Chattopadhyay, B. et al. : *Characterization and ecotoxicity studies of tannery wastes envisaging environmental impact assesment.* J. Amer. Leather Chem. Ass., 94, 337-346, 1999.

Cheynier, V. et al. : *Size separation of condensed tannins by normal-phase-high-performance liquid chromatography*. Methods in enzymology, 299, 178-184, 1999.

Cockerham, L.E. : *Phenolic resin coatings*. US Patent,3,517,082, June, 23,1970.

Covington, A.D. et Shi, B. : *High stability organic tanning using plant polyphenols. Part 1. The interactions between vegetable tannins and aldehydic crosslinkers*. J. Soc. Leather Technol. Chem., 82, 64-71, 1998.

Covington, A.D. et Sykes, R.L. *: Tannages based on Aluminium (III) + Titanium (IV) complexes*. J. Am. Leather Chem. Ass., 82, 1, 1987.

Covington, A.D. et Sykes, R.L. : The use of aluminium salts in tanning. Am. Leather Chem. Ass., 79, 72, 1984.

Cremonini, C. : *Amélioration de la résistance à l'eau des résines Urée-Formaldéhyde*. Thèse de Doctorat, UHP, Nancy I, France, 1999.

Cremonini, C. et al. : *MUF upgrading and phenol substitution by tannin in PMUFs*. Holz Als Roh und Werkstoff, 54, 4, 1996.

Danis, P.O. et al. : *The analysis of water-soluble polymers by matrix-assisted laser desorption time-of-flight mass spectrometry.* Org.Mass Spectrom., 27, 843-846, 1992.

Danis, P.O. et Karr, D.E. : A facile sample preparation for the analysis of synthetic organic polymers by matrix-assisted laser desorption/ionization. Org Mass Spectrom., 28, 923-925, 1993.

Davies, J.H. et Scroggie, J.G. : *Theory and practise of direct chrome recycling.* Das Ledes, 4-22, 1980.

DIN 53315 : Testing of leather - Determination of formaldehyde content in leather. March 1996.

Donkin, M.J. et Pearce, J. : *Tannin analysis by near infrared spectroscopy.* J. Soc. Leather Technol. Chem., 79, 8-11, 1995.

Drewes, E. et Roux, D.G. : *Condensed tannins XV – Interrelations of flavonoid components in wattle-bark extract.* Biochem. J., 87(1), 167-172, 1963.

Ehring H, et al. : *Role of photoionization and photochemistry in ionization processes of organic molecules and relevance for Matrix-Assisted Laser Desorption Ionization Mass Spectrometry.* Org. Mass. Spectrom., 27, 472-480, 1992.

Fechtal, M. et Riedl, B. : *Use of eucalyptus and acacia mollissima bark extract-formaldehyde adhesives in particleboard manufactur.* Holzforschung, 47: 349-357, 1993.

Ferg, E.E. et al. : *^{13}C NMR analysis method for urea-formaldehyde resin strength and formaldehyde emission.* J. Appl. Polym. Sci., Vol. 50, 907-915, 1993.

Ferrándiz-Gómez, T.P. et al. : *Effect of surface modifications of leather on its joint strength with polyvinyl chloride.* J. Adhesion Sci. Technol., Vol. 8, No 9, pp. 1043-1056, 1994.

Fraser, R.D.B. et Trus, B.L. : Bioscience Reports, 6, 221, 1986.

Garcia, R. et al. : *Ionic Polycondensation effects on the radical autocondensation of polyflavonoid tannins : an ESR study.* J. Appl. Polym. Sci, vol 65, 2623-2633, 1997.

Garcia, R. et Pizzi, A. (1) : *Polycondensation and autocondensation networks in polyflavonoid tannins. I. Final networks.* J. Appl. Polym. Sci, vol 70, 1083-1091, 1998.

Garcia, R. et Pizzi, A. (2) : *Polycondensation and autocondensation networks in polyflavonoid tannins. II. Polycondensation versus autocondensation.* J. Appl. Polym. Sci, vol 70, 1093-1109, 1998.

Garnier, S. : *Etude de la rhéologie de résines synthétiques (PF) et de résines naturelles (tannins).* Thèse de doctorat en co-tutelle France-Afrique du Sud, UHP Nancy I, Université technique de Prétoria, 2002.

Gill, G.E. : J. Soc. Leather Technol. Chem., 69, 99, 1985.

Goldfarb, J. : *Principles of combination tannage : chrome plus vegetable.* J. Amer. Leather Chem. Ass., 94, 79-83, 1999.
Gustavson, K.H. : J. Amer. Leather Chem. Ass., 50(12), 445, 1966.

Hancock, R.A. et al. : J. Soc. Leather Technol. Chem., 64(2), 32, 1980.

Harlan, J.W. et Feairheller, S.H. : *Chemistry of the crosslinking of collagen during tanning. Protein crosslinking : biochemical and molecular aspects*, (M. Friedman ed.) Advances in experimental medicine and biology, Vol 86A, p 425-440, 1977.

Haslam, E. : J. Soc. Leather Technol. Chem., 81, 45, 1997.

Heidemann, E. : Leder, 42 (2), 21, 1991.

Hernandez, J.H. et Kallenberger, W.E. : Combination tannages with vegetable tannins and aluminium. J. Amer. Leather Chem. Ass., 79(5), 182, 1984.

Hofmann, K. et Glasser, W.G. *: Cure monitoring of an epoxy-amine system by dynamic mechanical thermal analysis (DMTA).* Thermochim. Acta, 166, 169-184, 1990.

Jaffe, M. et al. : *Characterization of polymeric materials.* 2nd ed., Turi, E.A., Ed., Academic Press, New York, Vol. II, Chapter 7, pp 1809-1812, 1997.

Jurd, L. : *The hydrolysable tannins. In : wood extractives and their significance to the pulp and paper industries.* Hillis, W.E. Ed., Academic press, New York, London, 229-260, 1962.

Kallenberger, W.E et Hernandez, J.H. : *Preliminary experiments in the tanning action of vegetable tannins combined with metal complexes – Technical note.* J. Amer. Leather Chem. Ass., 78(8), 217, 1983.

Kamoun, C. et al. : Etude par spectroscopie de Résonance Paramagnetique Electronique de la photodégradation des lignines extraites du bois de pin radiata (pinus radiata d. don). Ann. For. Sci. 56,563, 1999.

Kamoun, C. *: Mise au point de nouveaux adhésifs aminoplastiques pour panneaux de particules.* Thèse de Doctorat, UHP, Nancy I, France, 2000.

Karas M, et al. : . Int J Mass Spectrom Ion Proc. 1987; 78: 53.

Khan, M.S. et Jafri, S.R.H. : *Effects of chrome-syntan-vegetable combination retannage and polymerization (in situ) on the internal membrane of bovine stomachs for exotic leather.* Pak. J. Sci. Ind. Res., 41(1), 23-27, 1998.

King, H.G.C. et al. : J. Chem. Soc, 3234-3239, 1961.

Kirby, K.S. et al. : J. Soc. Leather Technol. Chem., 37, 283, 1953.

Kronick, P.L. et Cooke, P. : *Destabilization of collagen in hide and leather by anionic surfactants. II. Calorimetry of the reaction of collagen with sulfates.* J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys., Vol. 36, 805-813, 1998.

Kulvik, E. : *Chestnut wood tannin extract as a cure accelerator for phenol-formaldehyde wood adhesives.* Adhesives Age, 20(3), 33-34, 1977.

Kulvik, E. : *Chestnut wood tannin extract in plywood adhesives.* Adhesives Age, 19(3), 19-21, 1977.

Lambiotte & Co. *Technical data sheet.* Brussels, 1999.

Lollar, R.M. : *The mechanism of vegetable tannage.* O'Flaherty. ; Roddy,W.T. ; Lollar, RM. (ed), The chemistry and technology of Leather, New York, Reinhold, p 201-219, 1958.

Madhan, B. et al. (1) : *Improvements in vegetable tanning – can acrylics be co-tanning agents.* J. Amer. Leather Chem. Ass., 96, 120-126, 2001.

Madhan, B. et al. (2) : *Tanning agent based on mixed metal complexes of aluminium and zinc.* J. Amer. Leather Chem. Ass., 96, 343-349, 2001.

Madhan, B. et al. : *A new chromium-zinc tanning agent : a viable option for less chrome technology.* J. Amer. Leather Chem. Ass., 97, 189-196, 2002.

Magerkurth et al. : Technicuir, 18(2), 9, 1984.

Masson, E. et al. (1) : *Comparative kinetics of induced radical autocondensation of polyflavonoid tannins. I. Modified and nonmodified tannins.* J. Appl. Polym. Sci, 60, 263-269, 1996.

Masson, E. et al. (2) : *Comparative kinetics of induced radical autocondensation of polyflavonoid tannins. III. Micellar reactions vs. Cellulose surface catalysis.* J. Appl. Polym. Sci, 60, 1655-1664, 1996.

Masson, E. et al. (3) : *Comparative kinetics of induced radical autocondensation of polyflavonoid tannins. II. Flavonoid units effects.* J. Appl. Polym. Sci, 64, 243-265, 1997.

Mayer, W. et al : Liebigs Ann. Chem., 707, 177-181, 1967a.

Mayer, W. et al : Liebigs Ann. Chem., 707, 182-189, 1967b.

Mayer, W. et al : Liebigs Ann. Chem., 721, 186-193, 1969.

Mayer, W. et al : Liebigs Ann. Chem., 747, 51-59, 1971a.

Mayer, W. et al : Liebigs Ann. Chem., 751, 60-68, 1971b.

Meikleham, N. et al. : *Induced accelerated autocondensation of polyflavonoid tannins for phenolic polycondensates : ^{13}C-NMR, ^{29}SI-NMR, X-Ray, et polarimetry studies and mechanism.* J.Appl. Polym. Sci.,54, 1827-1845, 1994.

Mercer T.A. : M. Sc. Thesis University of Witwatersrand Johannesburg, South Africa, 1993.

Mercer, T.A. et al. : *A ^{13}C-NMR analysis method for MF and MUF resins strength and formaldehyde emission from wood particleboard. I. MUF Resins.* J Appl Polymer Sci., 61, 1687-1695, 1996.

Mercer, T.A. et al. : *Considerations on the principles of preparation of Melamine-Urea-Formaldehyde adhesive resins for particleboards.* Holzforschung und Holzverwertung, No 3, 51-54, 1994.

Merlin, A. et Pizzi, A. : *An ESR study of the silica-induced autocondensation of polyflavonoid tannins.* J. Appl. Polym. Sci, 59, 945-952, 1996.

Miles, C.A. et al. : *The kinetics of the thermal denaturation of collagen in unrestrained rat tail tendon determined by differential scanning calorimetry.* J. Mol. Biol., 245, 437, 1995.

Muchy, B. et Castellu, C. : Bull. Assoc. France Chim. Ind. Cuired Doc. Sci-ettech. Ind. Cuir, 15, 101, 1953.

Muralidharan, D. : *Spectrophotometric analysis of catechins and condensed tannins using Ehrlich's reagent.* J. Soc. Leather Technol. Chem., 81, 231-233, 1997.

Na, G.C. : *Interactions of polyphenols and their derivatives with collagen : a model study of vegetable tannins.* J. Amer. Leather Chem. Ass., 83, 337, 1988.

Naimark, W.A. et al : *Thermomechanical analysis of collagen crosslinking in the developing lamb pericardium.* Biorheology, 35, 1-16, 1998.

Nakagawa, K. et Sugita, M. : *Spectroscopic characterisation and molecular weight of vegetable tannins.* J. Soc. Leather Technol. Chem., 83, 261-264, 1999.

NF EN 827 *: Adhésifs - Détermination de l'extrait sec conventionnel et de l'extrait sec à masse constante.* AFNOR, Janvier 1995.

NIOSH, National Institute for Occupational and Safety Health. IDLH Tables ; OSHA regulations (Standards – 29CFR), table Z1, limits for air contaminants, 1910.1000.

Noferi, M. et al. *: Antioxidant characteristics of hydrolysable and polyflavonoid tannins : an ESR kinetics study.* J. Appl. Polym. Sci., Vol. 63, 475-482, 1997.

Pagola, M. et Ilharreborde, J.C. : *Copper salts tanning.* Bol. Tec. Ass. Quim. Esp., Vol. 33, No 1, 1-7, 1982.

Panangama, L.A. et al. : *A ^{13}C-NMR analysis method for MF and MUF resins strength and formaldehyde emission.* J Appl Polymer Sci., 59, 2055-2068, 1996.

Panangama, L.A. et Pizzi, A. : *A ^{13}C-NMR analysis method for MUF and MF resin strength and formaldehyde emission.* J. Appl. Polym. Sci., Vol. 59, 2055-2068, 1996.

Pasch, H. et Gores, F. : *Matrix-assisted laser desorption/ionization mass spectrometry of synthetic polymers. ii: analysis of poly(methylmethacrylate).* Polymer, 36, 1999-2005, 1995.

Pizzi, A. : *Advanced wood adhesives technology.* Marcel Dekker Inc., New York, p 86-87, 1994.

Pizzi, A. : J. Macromol. Sci.-Rev. Macromol. Chem. C 18, 247-315, 1980.

Pizzi, A. : *Plant polyphenols.* Ed. R.W. Hermingway et P.E. Laks, Plenum Press, 1992.

Pizzi, A. : *Wood Adhesives Chemistry and Technology.* Vol. 1., Dekker, New York 1983.

Pizzi, A., Cameron, F.A., Eaton, N.J. : J Macromol Sci Chem Ed., A23(4), 515, 1986.

Pizzi, A. et al. (1) : *Autocondensation-based , zero-emission, tannin adhesives for particleboard.* Holz Roh Werkstoff, 53, 201-204, 1995

Pizzi, A. et al. (2) : *Induced accelerated autocondensation of polyflavonoid tannins for phenolic polycondensates. II : cellulose effect et application.* J. Appl. Polym. Sci., 55, 929-933, 1995.

Pizzi, A. et al. : *Acetal-induced strength increases and lower resin content of MUF and other polycondensation adhesives.* J. Appl. Polym. Sci., 84, 2561-2571, 2002.

Pizzi, A. et al. : J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., 18 : 3 , 323, 1980.

Pizzi, A. et Meikleham, N. : *Induced accelerated autocondensation of polyflavonoid tannins for phenolic polycondensates. III : CP-MAS ^{13}C-NMR of different tannins and models.* J. Appl. Polym. Sci, 55, 1265-1269, 1995.

Pizzi, A. et Stephanou, A. (1) : *A ^{13}C NMR study of polyflavonoid tanning adhesive intermediates. I : non colloidal performance rearrangements.* J. Appl. Polym. Sci, 51, 2109-2124, 1994.

Pizzi, A. et Stephanou, A. (2) : *A ^{13}C NMR study of polyflavonoid tanning adhesive intermediates. II : colloidal state reactions.* J. Appl. Polym. Sci, 51, 2125-2130, 1994.

Porter, L.J. : *The flavonoids.* J.B. Harborne, Ed., Chapman and Hall, London, 1988.

Presch, E. et al. : *Tables of spectral data for structure and determination of organic components.* 2nd edition, Springer-Varlag, Berlin, 1989.

Press, W.H. et al. : *Numerical recipes : the art of scientific computing.* Cambridge University Press, 1987.

Price, D.M. et Foster, G.M. : *Modulated-temperature thermomechanical analysis of fibres.* J. Therm. Anal. Calorim., 56, 649-654, 1999.

Priest, P.S. : Rev. Tech. Inds., Cuir 42, 161, 1950.

Properzi, M. : *Développement et utilisations de nouvelles résines Mélamine Urée Formaldéhyde (MUF) pour le bois.* Thèse de doctorat en co-tutelle France-Italie, UHP Nancy I, Université de Florence, 2002.

Qi, P.X. et Brown, E.M. : *Molecular modeling of N-terminal telopeptides of bovine type I collagen.* J. Amer. Leather Chem. Ass., 97, 235-242, 2002.

Rahman, M.A. et Abul Hossain, M. : *Studies on the effect of chrome on the properties of vegetable tanned leather.* Bangladesh J. Sci. Ind. Res. XXIX, No 1 , 28-33, 1994.

Rahman, M.A. et Mostaque Ahmed, M. : *Studies on the effect of retannage on the properties of chrome tanned leather.* Bangladesh J. Sci. Ind. Res. XXVIII, No 4 , 8-16, 1993.

Rama Mohana Rao, V. et al. : *Silica Tanning : Part IV. Studies of tanning combinations.* Leather Sci., Ind., Vol. 27, No 9, 283-290, 1980.

Riesen, R. et Sommeraurer, H. : Anal. Lab., 15, 30, 1983.

Roux, D.G. : J. Soc. Leather Trades' Chem., 39, 80, 1955.

Roux, D.G. : Phytochemistry, 11, 1219-1230, 1972.

Roux, D.G. et al. : Appl. Polym. Symp. 28, 1365-1376, 1976.

Roux, D.G. et al. : *Structure stereochemistry and reactivity of natural condensed tannins as basis for their extended industrial application.* Appl. Polym. Symp. 28 (Proc. Cellul. Conf., 8th, 1974, Vol. 1), 335-353, 1975.

Roux, D.G. et Paulus, E. : Biochem. J., 77, 315-320, 1960.

Roux, D.G. et Paulus, E. : *Condensed tannins VIII : The isolation and distribution of interrelated heartwood components of Schinopsis species.* Biochem. J., 78, pp 758-759 ; 80 ; 62-63, 1961.

Santiago, C.M. Jr. et al. : *Chromium from leather tanning effluent.* The Philippine Journal of Science, Vol. 122, No 1, 41-60, 1993.

Serra, A. et al. : *Carbonylic compounds for tanning.* Bol. Tec. AQEIC, Esp, Vol. 42, No 6, 246-257, 1991.

Seymour, R.B. et Carraher, C.E. : *Polymer chemistry, an introduction.* Dekker, New Yourk, 1992.

Sharp, B.W. : *Chrome recycling.* J. Amer. Leather Chem. Ass., 76, 24, 1981.

Shi, B. et al. : *High stability organic tanning using plant polyphenols. Part 2. The mechanism of the vegetable tannin-oxazolidine tannage.* J. Soc. Leather Technol. Chem., 83, 8-13, 1999.

Shi, B. et al. : *Ultrasonic removal of organic pollutants in tannery wastewater.* J. Amer. Leather Chem. Ass., 97, 98-101, 2002.

Slabbert, N.P. : Proc. XVI Congress of IULTCS, Versailles, Section II, 88, 1979.

Slabbert, N.P. : *The 1981 John Arthur Wilson Memorial Lecture : Mimosa-al tannages – an alternative to chrome tanning.* J. Amer. Leather Chem. Ass., 76, 231, 1981.

Slabbert, N.P. : *The basics of practical tanning systems reconciled with vegetable tanning theories.* J. Amer. Leather Chem. Ass., 94, 1-7, 1999.

Soulard, C. et al. : *Uron et Uron – Urea-Formaldehyde resins.* J Appl Polymer Sci., 72, 277-289, 1999.

Spahrmann, J. : *Direct and indirect recycling of tannery waste water.* J. Amer. Leather Chem. Ass.,74, 418, 1979.

Sparrow, N.A. et Russell, A.E. : J. Soc. Leather Technol. Chem., 66, 97, 1982.

Stephan, J.T. et Golick, A.J. : *Resorcinol formaldehyde resin 2-component adhesives for cellulose products.* US Patent, 3, 705, 832, Dec.12, 1972.

Sylla, M : *Rôle des molécules phénoliques sur la photopolymérisation : application à des résines de finition pour le bois.* Thèse de doctorat, UHP Nancy I, 2001.

Tang, H.R. et al. : *Studies on Commercial Tannin Extracts.* XXI IULTCS (International Union of Leather Trades Chemists), Proceedings, Barcelona, Spain, pages 1503-1527, September 1991.

Terrel, G.C. : *Contribution of innovative combustion technology to chromium recovery.* J. Amer. Leather Chem. Ass., 27-34, August 1981.

Thompson, D. et Pizzi, A. : *Simple ^{13}C-NMR methods for quantitative determinations of polyflavonoid tannin characteristics.* J. Appl. Polym. Sci, 55, 107-112, 1995.

Tomita B. et Ono H. : J. Polymer.Sci.Chem., Ed.17,. 3205,1979.

Trosa, A. : *Résines à base de polyphénols naturels à très faible émission de formaldéhyde dans le collage de panneaux de bois.* Thèse de doctorat de l'UHP, Nancy I, p 169 à 177, 1999.

Tsukada, M. et al. : *Structure and molecular conformation of tussah silk fibroin films treated with water-methanol solutions : dynamic mechanical and thermomechanical behavior.* J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys., 36, 2717-2724, 1998.

Vychodilova, L. et Ludvik, J. : *Zirconium and titanium salts for leather tanning : Part III. Titanium tanning.* Kozarstvi, CSK, No 5, 126-131, 1992.

Wilson, E.O. et al. : *The tanning action of aluminates.* J. Amer. Leather Chem. Ass., 30, 184, 1935.

Yin, S. et al. : . *Thermomechanical analysis of wood / aminoplastic adhesives joints cross-linking - UF, MUF, PMUF.* Holzforschung, 49, 575-580, 1995.

Zalacain, A. et al. : *Antiradical efficiency of different vegetable tannin extracts.* J. Amer. Leather Chem. Ass., 97, 137-142, 2002.

Zanetti, M. et al. : *Acetals – induced strength increase of MUF polycondensation adhesives – Part 2 : solubility and colloidal state disruption.* J. Appl. Polym. Sci., in press, 2002.

Zhao, C. : *Développement de résines thermodurcissables Phénol-Formaldéhyde (PF) et Phénol-Urée-Formaldéhyde (PUF) pour panneaux de particules et autres panneaux composites à base de bois et capables de vitesse de durcissement très élevée.* Thèse de doctorat de l'UHP, Nancy I, 2001.

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES
Rue du Jardin Botanique - BP 11
54601 VILLERS-LES-NANCY Cédex

ANNEXES

Récapitulatif des annexes

ANNEXE 1
Processus de fabrication du cuir
- Tannage au chrome
- Tannage végétal

ANNEXE 2 A
Mode opératoire de la résine acrylique SILVA (liqueur noire)

ANNEXE 2 B
Détermination des matières tannantes, non tannantes et sédiments :
- Méthode FM (poudre de peau)
- Méthode INT/RC
- Détermination de la quantité de sédiments

ANNEXE 2 C
DIN 53 315 : Détermination du taux de formaldéhyde dans le cuir

ANNEXE 2 D
Détermination du taux de cendre

ANNEXE 3 A
Chromatogrammes HPLC des tannins
Figure 7 : Tannin C
Figure 8 : Tannin CW
Figure 9 : Tannin T 80

ANNEXE 3 B
Spectres C^{13} RMN des matériaux naturels

- Figure 10 : Tannin de châtaignier C
- Figure 11 : Résidus secs de tara
- Figure 12 : Résidus humides de tara
- Figure 13 : Lignosulfonate Bretax
- Figure 14 : Novibond Na non méthylolé
- Figure 15 : Novibond Na/Ca non méthylolé
- Figure 16 : Tannin de mimosa
- Figure 17 : Tannin de quebracho

ANNEXE 3 C
Spectres MALDI TOF, tannins hydrolysables

- Figure 1 : fractions chimiques de basses masses moléculaires présentes dans les tannins hydrolysables
- Figure 41 : Spectre MALDI TOF de l'extrait naturel de tannin de sumac
- Figure 42 a : Spectre intégral MALDI TOF du tannin de châtaignier C
- Figure 42 b : Détail du spectre MALDI TOF du tannin de châtaignier C, intervalle 600 – 1300 Da

- Figure 43 : Spectre intégral MALDI TOF du tannin de châtaignier CW

ANNEXE 3 D
Spectres MALDI TOF, tannins condensés

- Tableau 1 : Récapitulatif des pics identifiés sur le spectre MALDI TOF du tannin de quebracho et correspondance avec le degré de polymérisation moyen en nombre et la fréquence des polymères
- Figure 2 a : Spectre intégral MALDI TOF de l'extrait naturel de tannin de quebracho
- Figure 2 b : Détail du spectre MALDI TOF du tannin de quebracho, intervalle 600 – 1300 Da
- Figure 2 c : Détail du spectre MALDI TOF du tannin de quebracho, intervalle 1300 – 2000 Da
- Tableau 2 : Récapitulatif des pics identifiés sur le spectre MALDI TOF du tannin de mimosa et correspondance avec le degré de polymérisation moyen en nombre et la fréquence des polymères

ANNEXE 3 E
Analyse de la masse moléculaire par chromatographie d'exclusion stérique des copolymères tannins - acide acrylique

- Figure 12 a : Tannin de châtaignier C + 15 % acide acrylique
- Figure 12 b : Tannin de châtaignier C seul
- Figure 13 a : Tannin de châtaignier CW + 15 % acide acrylique
- Figure 13 b : Tannin de châtaignier CW seul
- Figure 14 a : Tannin de quebracho + 15 % acide acrylique
- Figure 14 b : Tannin de quebracho seul
- Figure 15 a : Tannin de mimosa + 15 % acide acrylique
- Figure 15 b : Tannin de mimosa seul

ANNEXE 3 F
Analyse colorimétrique des cuirs tannés par les copolymères Tannin – acide acrylique et par tannins seuls (contrôles) après 0, 24 et 72 heures d'irradaiton UV : paramètres C, h et L

ANNEXE 3 G
Analyse thermomécanique (TMA) des cuirs tannins par les copolymères Tannin – acide acrylique et par tannins seuls (contrôles) : expression du Module d'Young en fonction de la température

- Figure 26 : Thermogramme du tannin de châtaignier CW seul
- Figure 30 : Thermogramme du tannin de châtaignier C + 5 % acide acrylique
- Figure 31 : Thermogramme du tannin de châtaignier C + 15 % acide acrylique
- Figure 32 : Thermogramme du tannin de châtaignier C + 5 % acide acrylique (2)
- Figure 33 : Thermogramme du tannin de châtaignier C + 15 % acide acrylique (2)
- Figure 34 : Thermogramme du tannin de châtaignier CW + 5 % acide acrylique
- Figure 35 : Thermogramme du tannin de châtaignier CW + 15 % acide acrylique
- Figure 36 : Thermogramme du tannin de quebracho + 5 % acide acrylique
- Figure 37 : Thermogramme du tannin de quebracho + 15 % acide acrylique
- Figure 38 : Thermogramme du tannin de mimosa + 5 % acide acrylique

- Figure 39 : Thermogramme du tannin de mimosa + 15 % acide acrylique

ANNEXE 3 H
Analyse colorimétrique des cuirs tannés par les copolymères Tannin-MUF, sélection des cuirs systématiques de 31 à 96, après 0, 24 et 72 heures d'irradation UV : paramètres C, h et L

ANNEXE 3 J
Températures de rétrécissement des copolymères tannin / MUF

- Figure 11 : Représentation des températures de rétrécissement pour des cuirs tannés avec les copolymères tannin de châtaignier C / MUF à pH 5 pour différentes formulations de résines MUF
- Figure 17 : Représentation des températures de rétrécissement pour des cuirs tannés avec les copolymères tannin / MUF à pH 5 pour différentes proportions massiques tannin / MUF et différentes formulations de MUF

ANNEXE 3 K
Temps nécessaire pour voir apparaître le pic maximum ΔL sous irradiation UV pour une sélection de cuirs tannés par les copolymères tannin / MUF : assombrissement maximum

ANNEXE 3L
Modèles de corrélation entre le module d'Young en TMA et la température de rétrécissement

ANNEXE 3M
Modèles de corrélation entre la courbe de déflection obtenue en TMA et la température de rétrécissement

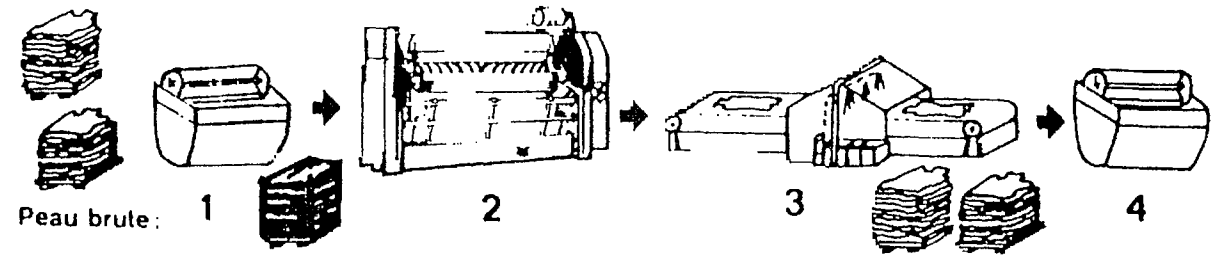
ANNEXE 3N
Etude de vieillissement à la lumière d'échantillons de cuir tanné à l'aide de tannin de quebracho préoxydé

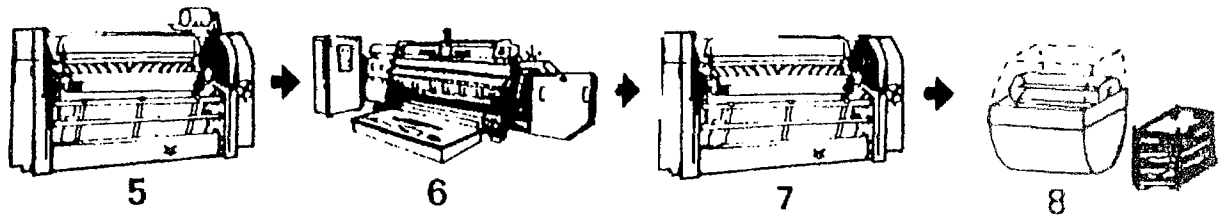
ANNEXE 3P
Changement de couleur sous influence thermique des cuirs issus des essais industriels tannés par deux méthodes et étude du vieillissement à la lumière

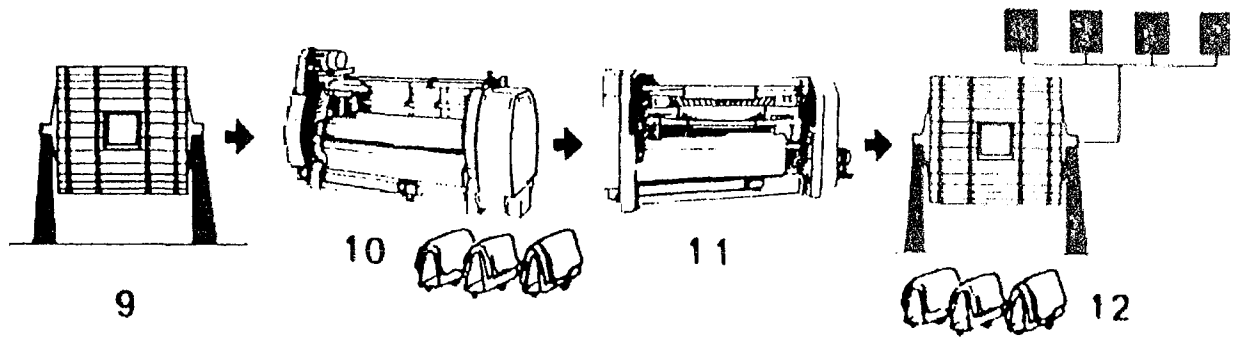
ANNEXE 1

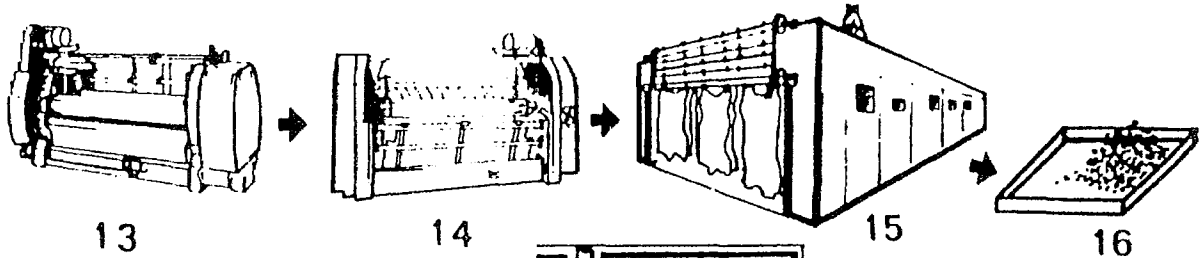
Processus de fabrication de cuir :

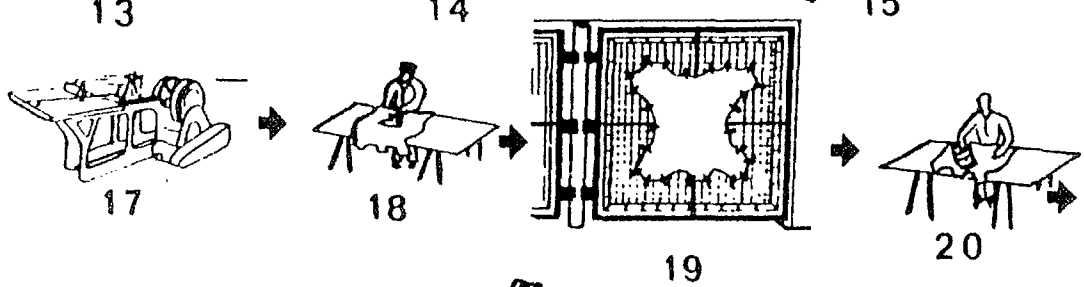
- Tannage au chrome
- Tannage végétal

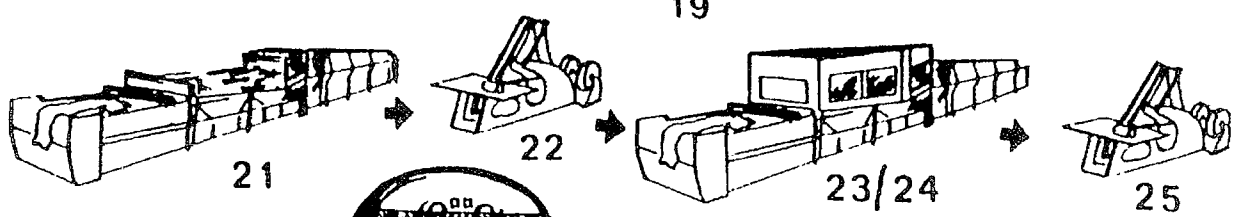

Peau brute :
1
2
3
4

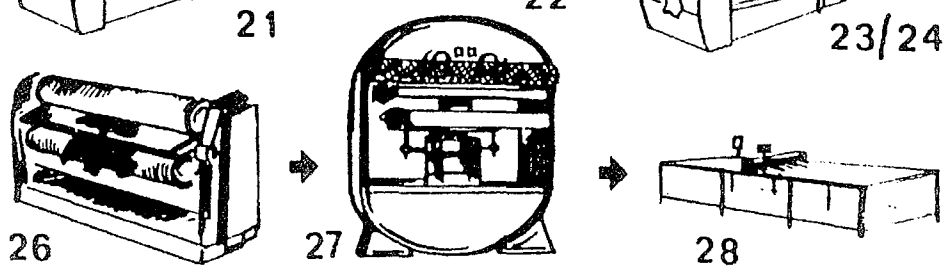

5
6
7
8


9
10
11
12


13
14
15
16


17
18
19
20

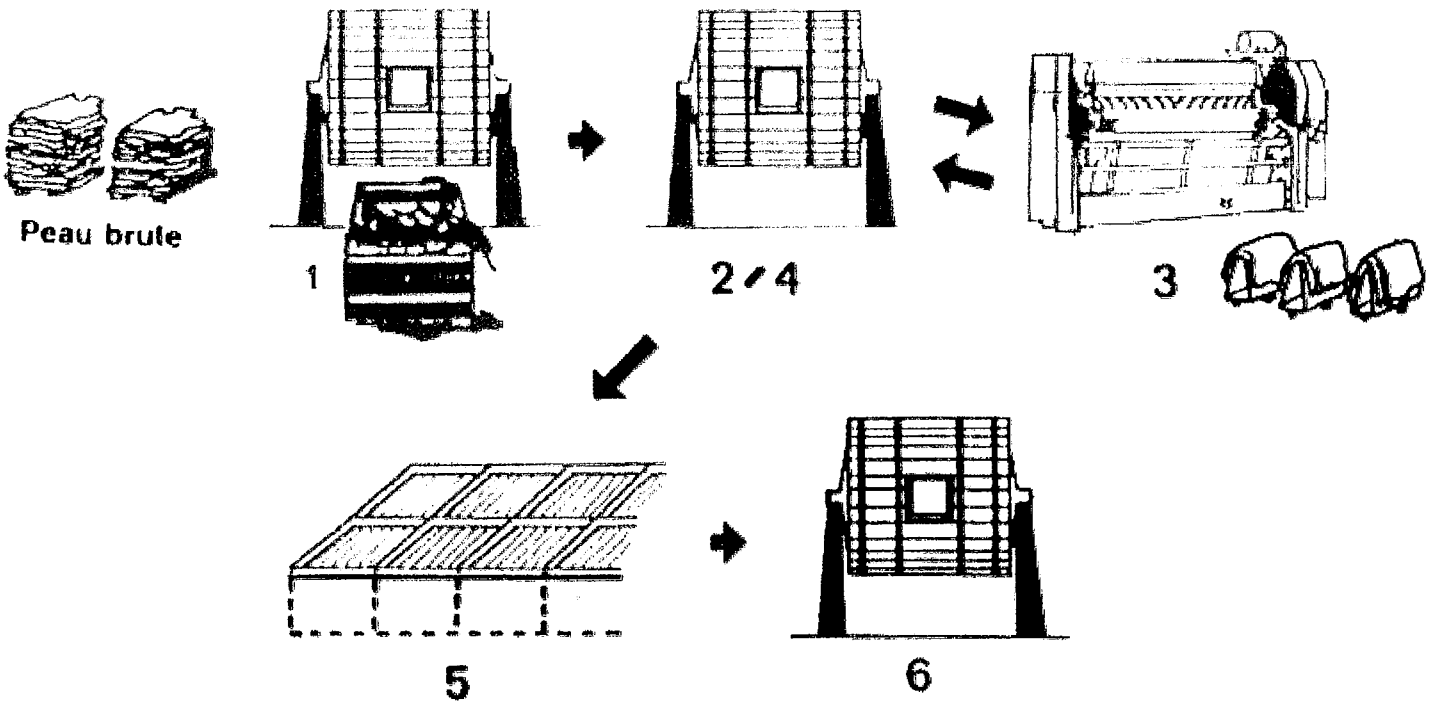

21
22
23/24
25

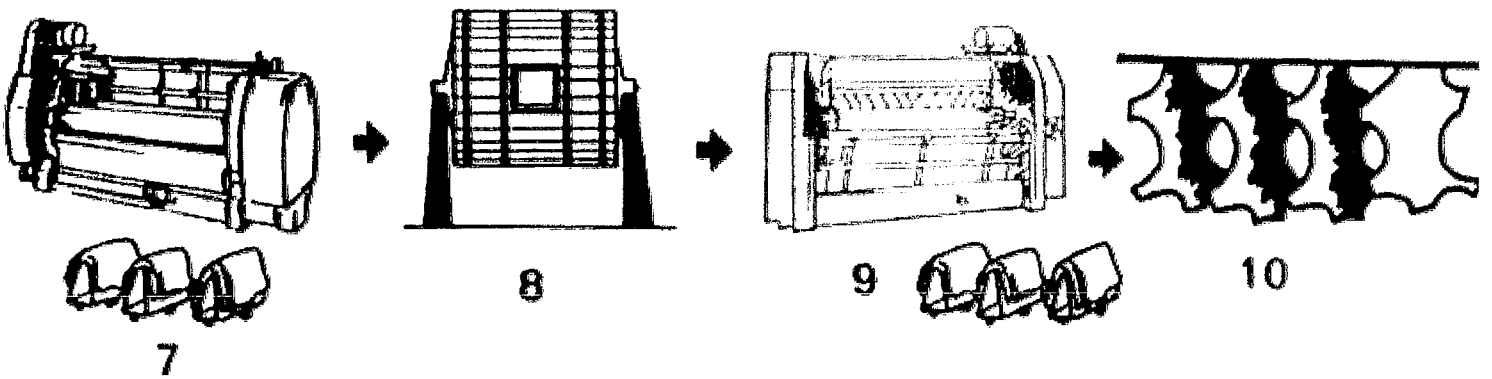

26
27
28

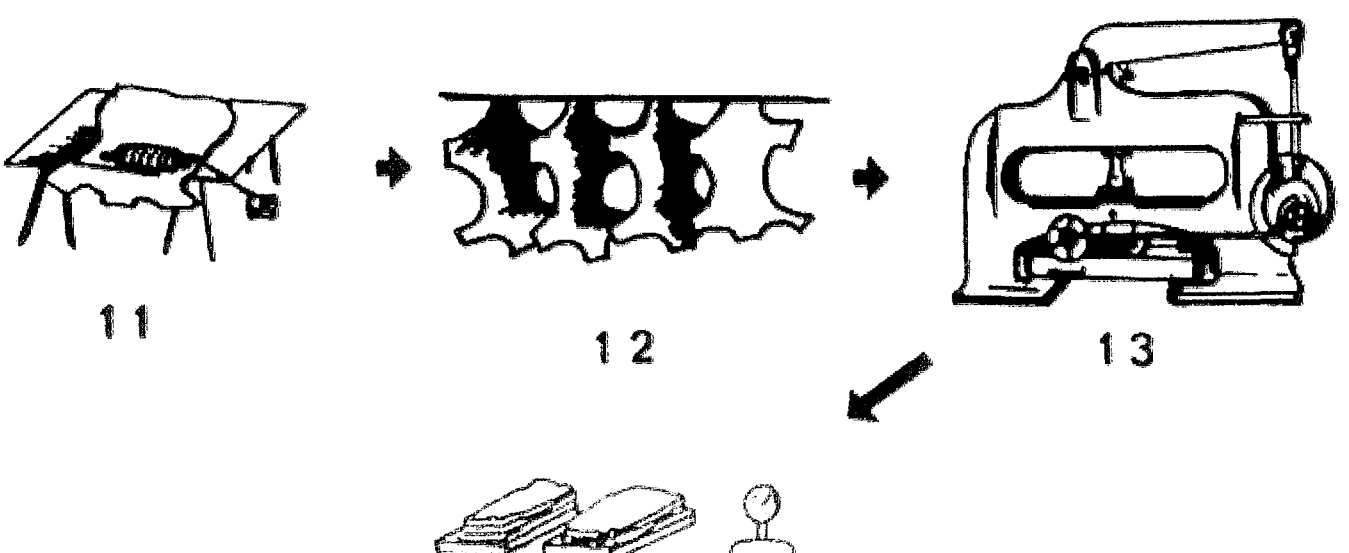
VEAUX DE TANNAGE AU CHROME - BOX-CALF

PEAU BRUTE	1 — Trempe ou reverdissage 2 — Prééchamage 3 — Enchaucenage 4 — Pelanage 5 — Echarnage 6 — Refendage 7 — Façonnage ou décrassage 8 — Déchaulage - Confitage	Travail de rivière	
PEAU EN TRIPE	9 — Picklage - Tannage	Tannage	
CUIR	10 — Essorage 11 — Dérayage 12 — Neutralisation Teinture - Nourriture 13 — Essorage 14 — Mise au vent 15 — Sèche (tunnel)	Opérations de corroyage sur le cuir humide	
	16 — Mise en humeur 17 — Palissonnage 18 — Repassage 19 — Sèche sur cadre	Opérations mécaniques	Opérations de corroyage sur le cuir sec
	20 — Dégraissage - acidage (peluche) 21 — 1re couche de finissage (peluche) 22 — 1er lissage 23 — 2e couche de finissage 24 — Fixation (pistolet) 25 — 2e lissage 26 — Liégeage 27 — Satinage ou repassage	Finissage	
CUIR FINI	28 — Mesurage de surface. Ces cuirs sont vendus à la surface exprimée en mètres carrés.		

Dans ce type de cuir, les préparations de finissage sont à base de liant protéique, en particulier de caséine. La fixation est faite par une solution de formol.


Peau brute
1
2 / 4
3
5
6


7
8
9
10


11
12
13
14

UIR LISSE DE TANNAGE VÉGÉTAL RAPIDE (SEMELLES)

EAU BRUTE	1 — Trempe ou reverdissage 2 — Epilage - Pelanage 3 — Echarnage 4 — Déchaulage	Travail de rivière
EAU EN TRIPE	5 — Tannage en basserie 6 — Tannage au foulon	Tannage
UIR	7 — Essorage 8 — Retannage 9 — Mise au vent 10 — Demi-sèche 11 — Retenage 12 — Sèche 13 — Battage	Corroyage
:UIR FINI	14 — Pesée (les cuirs livrés sont vendus au poids)	

ANNEXE 2 A

Mode opératoire de la résine acrylique SILVA (liqueur noire)

Silva
CHIMICA

RESINE ACRYLIQUE SILVA
(à base de liqueur noire)

MODE OPERATOIRE

Charger de suite dans le réacteur sous agitation :

- 500 kg d'acide acrylique
- 500 kg de liqueur noire (solution composée, e, masse, de 20 % de tannin de châtaignier C, de 20 % de lignosulfonate Bretax et d e60 % d'eau)
- 2 L d'antimousse
- 200 L d'eau

Préparer séparément la solution catalytique : diluer 3 L de peroxyde d'hydrogène (eau oxygénée) à 35 % dans 97 L d'eau.

Chauffer le réacteur chargé jusqu'à 75°C et maintenir la température. Commencer alors lentement l'addition de la solution catalytique.

Après 5 minutes d'addition du catalyseur, la température augmente jusqu'à 85-90°C. A cette température, interrompre alors l'addition.

Après refroidissement, pour atteindre une température de 85°C, ajouter à nouveau la solution catalytique. Lorsque la température atteint 90°C, stopper l'addition et ajouter 200 L d'eau. Continuer ainsi à additionner le catalyseur en prenant soin de ne pas dépasser les 90°C.

A la fin de l'addition de catalyseur (soit 100 L de catalyseur additionné), après environ 4 heures de réaction, ajouter 350 L d'eau, 100 kg d'urée et 50 L d'une solution d'ammoniaque à 30 %.

Laisser sous agitation jusqu'à la dissolution complète de l'urée.

Refroidir jusqu'à 35-40°C puis stocker.

Caractéristiques du produit :

Extrait sec : 40.5 %
Solubilité complète
Couleur légèrement marron
Acide acrylique libre < 50 ppm

ANNEXE 2 B

Détermination des matières tannantes, non tannantes et sédiments :

- Méthode FM (poudre de peau)
- Méthode INT/RC
- Détermination de la quantité de sédiments

ANALISI TANNICA - METODO FILTRO - TAN / FM

1. SCOPO

La presente descrive un metodo per la determinazione del titolo tannico per tutti i prodotti tannici vegetali e sintetici.

2. PRESCRIZIONI GENERALI

2.1. Apparecchiature di vetro

L'apparecchiatura di vetro usata deve essere resistente all'azione dell'acqua distillata. I matracci e le pipette devono essere in classe A.

2.2. Essicatori

Gli essiccatori devono essere muniti di coperchio a chiusura ermetica e contenere gel di silice.

2.3. Capsule di evaporazione

Devono essere a fondo piatto e di forma bassa, con diametro non minore di 7 centimetri, né maggiore di 8,5 centimetri.

Possono essere usate capsule di argento, acciaio inossidabile, vetro.

2.4. Apparecchi per l' evaporazione e l' essicamento

L'evaporazione deve avvenire:

- su bagnomaria ad acqua
- su apparecchio combinato di evaporazione ed essiccamento

I residui dell'evaporazione devono venire essiccati alla temperatura di 98 °C - 102 °C.

2.5. Bilance

Per la pesata dei residui secchi si devono usare bilance analitiche la cui precisione deve essere almeno di 0,2 mg sotto un carico di 100 grammi.

3. PREPARAZIONE DELLE SOLUZIONI ANALITICHE PER PRODOTTI SOLIDI

Tutte le pesate dei materiali da analizzare devono essere effettuate su bilancia analitica.

3.1 Quantità dei materiali concianti vegetali solidi da pesare

La quantità di materiale conciante da pesare per l'analisi deve essere calcolata in modo da ottenere una soluzione analitica contenente da 3,75 a 4,25 grammi di sostanze assorbite dalla polvere di pelle.

Se dall'analisi si rileva che il contenuto tannico della soluzione stessa esce da questi limiti, si deve ripetere l'analisi con opportune quantità di campione.

Quantità approssimate da usare per la preparazione di un litro di soluzione analitica in funzione del titolo tannico presunto:

TITOLO TANNICO %	QUANTITA' APPROSSIMATE DA PESARE (g.)
50	8.0
55	7.3
60	6.5
65	6.1
70	5.7
75	5.3
80	5.0

3.2 Quantità dei materiali concianti vegetali liquidi da pesare

Tenendo conto del contenuto in secco del prodotto da analizzare pesare in proporzione rispetto al punto 2.1.

3.3. Quantità dei materiali concianti vegetali estratti in solvente da pesare

Pesare approssimativamente 4,5 grammi.

3.4 Quantità dei materiali concianti sintetici solidi da pesare
Pesare approssimativamente 4,0 grammi.
3.5 Quantità dei materiali concianti sintetici liquidi da pesare
Pesare approssimativamente 8,0 grammi.

4. DISSOLUZIONE E RAFFREDDAMENTO

Disciogliere i prodotti in acqua distillata calda bollente. I prodotti sensibili al calore devono essere sciolti in acqua distillata a circa 60 °C.

Le soluzioni devono essere raffreddate in tutti i casi a 20°C circa.
Sono da evitare bruschi raffreddamenti dei matracci ed in particolar modo se localizzati.

5. FILTRAZIONE DELLE SOLUZIONI ANALITICHE (DETERMINAZIONE DELLE SOSTANZE INSOLUBILI)

Per la filtrazione delle soluzioni analitiche utilizzare un sistema filtrante come è descritto in figura 1.

Le membrane da utilizzare devono avere pori di 0,45 micron.

Se la filtrazione appare difficoltosa utilizzare delle membrane aventi porosità pari a 3,0 micron e quindi passare la soluzione prefiltrata su membrane a 0,45 micron.

Raccogliere circa 100 millilitri di filtrato.

6. DETANNIZZAZIONE DELLA SOLUZIONE ANALITICA

6.1. Polvere di pelle cromata
La provenienza della polvere di pelle così come il numero di partita deve essere specificato nel certificato di analisi.
6.2. Campanella di Procter
La campanella filtro di Procter (vedere figura 2) consiste di una campana di vetro cilindrica (lunghezza della parte cilindrica 85 ± 2 mm, diametro interno della parte cilindrica 28 ± 2 mm) la cui parte stretta porta un tappo di gomma forato, nella cui apertura passa un tubo di vetro capillare (diametro interno 1,5 mm) piegato due volte ad angolo retto.

L'estremità del lato più corto raggiunge l'estremità inferiore del tappo.

Nella parte superiore della campanella si pone uno strato di ovatta al fine di evitare il passaggio della polvere di pelle nel tubo capillare. Si introducono 7,0 g. di polvere di pelle secca all'aria pressandola in modo opportuno al fine di evitare che si formino dei canali attraverso i quali la soluzione conciante possa passare senza essere detannizzata.

7. MODO DI OPERARE

- Si pone la campanella riempita di polvere di pelle in un bicchiere di capacità opportuna, che si riempie poi con la soluzione analitica non filtrata fino al collo della campanella. Quando la polvere di pelle si è totalmente imbevuta, si aspira con una leggera depressione dal lato più lungo del capillare, finché non si attivi il sifonamento della soluzione.
- Raccogliere in totale 90 millilitri in un tempo di 120 ± 20 minuti.
- I primi 30 millilitri di filtrato vengono raccolti in un cilindro e devono essere eliminati.
- I successivi 60 millilitri vengono raccolti in un cilindro di vetro perfettamente asciutto e sono utilizzati per la determinazione dei Non Tannini.
- La temperatura della soluzione non deve essere inferiore a 18 °C né superiore a 25 °C.
- Non è permesso di ridurre il tempo di passaggio utilizzando pinze né di accelerarlo allungando il tubo capillare.

8. DETERMINAZIONE DEL RESIDUO SECCO DELLE SOLUZIONI ANALITICHE (originale, filtrata e detannizzata)

Pipettare 50 millilitri di ognuna della tre soluzioni ben agitate, nelle capsule di cui al punto 1.3.

I residui dopo evaporazione vengono seccati in stufa alla temperatura di cui al punto 1.4. per 6 ore.

La soluzione dei Non Tannini è tenuta in stufa per 4 ore.

Allo scadere del tempo di essiccazione si portano le capsule in essiccatore lasciando raffreddare per 15 minuti.

Si pesano le capsule su bilancia analitica. di cui al punto 2.5.

9. CALCOLO ED ESPRESSIONE DEI RISULTATI

$$\text{Solidi totali \%} = \frac{g1 \times 20 \times 100}{P^\circ}$$

$$\text{Solidi solubili \%} = \frac{g2 \times 20 \times 100}{P^\circ}$$

$$\text{Solidi Non Tannini \%} = \frac{g3 \times 20 \times 100}{P^\circ}$$

dove:

- g1= residuo secco dei 50 ml della sol. analitica tal quale
- g2= residuo secco dei 50 ml della sol. analitica filtrata
- g3= residuo secco della soluzione dei non tannini
- P°= pesata iniziale del prodotto

Tannino % (Sostanze Concianti %) = Solidi solubili % - Solidi Non Tannini %
Insolubili % = Solidi totali % - Solidi solubili %
Acqua % = 100 - Solidi totali

$$\text{Rapporto tannini / Non tannini} = \frac{\text{Tannino \%}}{\text{Non tannini \%}}$$

Se si ha ragione di dubitare dell'azione conciante di un prodotto invece di sostanze concianti (Tannini) nel bollettino di analisi si può sostituire "Tannino %" con "Sostanze assorbite dalla polvere di pelle %".

Nel caso di prodotti pastosi o che non permettono di ottenere una soluzione omogenea si tralascia la determinazione dei Solidi Totali e si determina il contenuto in secco direttamente (TAN/01).

ANALISI TANNICA - METODO AL DIVERGAN HM ® - INT/RC

1. SCOPO

La presente stabilisce il metodo per la determinazione indiretta del contenuto in tannino su prodotti concianti di ogni genere.

2. PRINCIPIO

Il metodo si basa sulla fissazione dei composti polifenolici in ambiente acido su copolimeri del polivinilpolipirrolidone e del vinil imidazolidone.

3. APPARECCHIATURE

- Bilancia analitica con sensibilità al decimo di milligrammo
- Bilancia tecnica con sensibilità al centesimo di grammo
- Sistema modulare per vuoto
- Sistema filtrante con membrane da 0,45 micron (MILLIPORE)
- Bagnomaria
- Capsule in argento o di vetro
- Stufa termostata a 100 °C ± 2°C
- Siringhe in polietilene da 70 ml (IST ISOLUTE™ ACCESSORIES - n° cat.120-1008-F STEP BIO Bologna)
- Frits in polietilene poroso da ∅ 27 mm (IST ISOLUTE™ ACCESSORIES - n° cat.120-1038-F STEP BIO Bologna)
- Vetreria di uso comune di Laboratorio classe A
- Essiccatori al gel di silice di opportuna capacità

4. REAGENTI

- Divergan HM ®
- Acido formico concentrato 88 %
- Acqua distillata

5. MODO DI OPERARE

5.1 Preparazione della colonna

Introdurre nella siringa il frit inferiore e quindi 7 grammi di Divergan HM ® pesati su bilancia tecnica.

Chiudere con il frit superiore pressando quindi la colonnina di polvere in modo omogeneo.

5.2 Preparazione della soluzione analitica (Soluzione A)

La soluzione servirà anche per la determinazione dei Siolidi Totali e dei Solidi Solubili.

- Pesare su bilancia analitica circa 6 grammi di prodotto da analizzare **RIFERITI AL SECCO**.
- Dissolvere il prodotto in acqua distillata calda (60°C - 70 °C) in un pallone tarato da 500 ml
- Raffreddare la soluzione a 20°C circa.

5.3 Preparazione della soluzione NT

- Prelevare con una pipetta tarata da 50 ml della SOLUZIONE A (vedi 5.2) ed introdurli in un pallone tarato da 100 ml.
- Aggiungere 1 ml di acido formico concentrato.
- Portare a volume con acqua distillata.

5.4 Determinazione dei solidi totali (ST %)

- Pipettare 25 ml della SOLUZIONE A in una capsula tarata a 100 °C e pesata a su bilancia analitica.

- Portare la capsula sul bagnomaria.

5.5 Determinazione dei solidi solubili (SS %)

Se la SOLUZIONE A (vedi 5.2) è limpida omettere la determinazione in quanto i Solidi Totali coincidono con i Solidi Solubili.

Se la SOLUZIONE A è torbida ,filtrare su membrana da 0,45 micron almeno 40 ml della stessa.

- Pipettare 25 ml della soluzione filtrata in una capsula tarata a 100 °C e pesata a su bilancia analitica.
- Portare la capsula sul bagnomaria.

5.6 Determinazione dei non tannini (NT %)

- Dopo aver preparato il sistema modulare (vedi fig.1) introdurre nella colonna 50 ml circa della SOLUZIONE NT (vedi 5.3).
- Aspirare con una depressione costante a 20 mm Hg.
- Raccogliere 30 ml di filtrato.
- Pipettare 25 ml della soluzione in una capsula tarata a 100 °C e pesata a su bilancia analitica.
- Portare la capsula sul bagnomaria.
- Sulla restante soluzione eseguire il test alla gelatina salata se si ha il bubbio che la colonna non ha trattenuto totalmente i polifenoli.(nota 2).
- Dopo aver evaporato fino a secchezza su bagnomaria,porre le capsule nella stufa termostatata
- a 100 °C ± ed essiccare per 4 ore.
- Allo scadere del tempo di essicaccione porer le capsule in essiccatori a gel di silice lasciando raffreddare per 15 minuti.
- Pesare le capsule su bilancia analitica.

6. CALCOLO ED ESPRESSIONE DEI RISULTATI

$$\text{SOLIDI TOTALI \%} = \frac{\text{peso residuo(ST)} \times 2000}{\text{peso prodotto}}$$

Dove:

peso residuo(ST) = peso del secco nella capsula

$$\text{SOLIDI SOLUBILI \% (1)} = \frac{\text{peso residuo(SS)} \times 2000}{\text{peso prodotto}}$$

Dove:

peso residuo(SS) = peso del secco nella capsula

$$\text{NON TANNINI \%} = \frac{\text{peso residuo (NT)} \times 4000}{\text{peso prodotto}}$$

Dove:

peso residuo (NT) = peso del secco nella capsula - peso residuo secco bianco (vedi nota 1)

- UMIDITA' % = 100 - SOLIDI TOTALI %
- INSOLUBILI % = SOLIDI TOTALI % - SOLIDI SOLUBILI %
- TANNINO % = SOLIDI SOLUBILI % - NON TANNINI %
- RAPPORTO T/NT = TANNINO % / NON TANNINI %

nota (1) : per ogni partita di Divergan HM® occorre determinare il bianco almeno in doppio.

Eseguire la determinazione sostituendo i 50 ml di SOLUZIONE A con acqua distillata (vedi 5.3).

Per ogni determinazione successiva detrarre il valore del bianco dalle pesate dei NON TANNINI.

nota (2) : acidificare una aliquota della soluzione dei non tannini con acido acetico al 10 % ed aggiungere 2 ml di gelatina salata (10 g di NaCl e 1 g di gelatina in un pallone da 100 ml portando a volume con acqua distillata).

Se vi è intorbidamento o formazione di un precipitato biancastro occorre ripetere l'analisi con una pesata iniziale più bassa.

DETERMINAZIONE DEI SEDIMENTI - TAN / 05

1. SCOPO

La presente descrive un metodo per la determinazione dei sedimenti per tutti i prodotti tannici di origine vegetale liquidi e solidi.

2. REAGENTI

- Acqua distillata

3. APPARECCHIATURA

- Tubo da saggio con tacca da 50 ml avente un diametro interno pari a 12 ± 1 mm con fondo concavo e suddivisioni da 0,2 ml fino ad un volume di 25 ml.
- Aerometro Baumè da 0°Bè a 10 °Bè.
- Termometro a mercurio
- Bilancia tecnica con sensibilità al centesimo di grammo
- Vetreria di uso comune di laboratorio

4. MODO DI OPERARE

4.1 Preparazione della soluzione a 6,9° Bè (a 15°C)

4.2 Prodotti liquidi

Introdurre in un cilindro da 100 ml una certa quantità di prodotto e di acqua distillata in modo che che per diluizioni successive si arrivi alla densità desiderata.

4.3 Prodotti solidi

- Pesare circa 30 grammi di prodotto in beaker da 150 ml.
- Aggiungere 100 ml di acqua distillata calda (60 °C - 70 °C) e con l'aiuto di una bacchettina di vetro omogeneizzare la soluzione.
- Raffreddare lentamente fino a 20°C circa.
- Proseguire come al punto 4.1.1.

4.4 Sedimentazione

- Introdurre in un tubo da saggio 50 ml della soluzione a 6,9 °Bè.
- La sedimentazione deve essere condotta per 24 ore a temperature comprese tra 18°C e 25°C.
- Al termine della sedimentazione leggere il valore dei sedimenti direttamente sul tubo da saggio.

5. CALCOLO ED ESPRESSIONE DEI RISULTATI

SEDIMENTI % VOL = V x 2

dove:

V= valore letto in ml

ANNEXE 2 C

DIN 53 315 :
Détermination du taux de formaldéhyde dans le cuir

DIN 53315
Testing of Leather, Determination of formaldehyde content in leather, March 1996.

Prüfung von Leder, Bestimmung des Formaldehyd-Gehaltes in Ledern

Prinzip: Extraktion mit Wasser bei 40°C (2g in 50 ml)

Verfahren A: Derivatisierung mit Acetylaceton + Photometrie

Verfahren B: Derivatisierung mit DNPH + HPLC

Bemerkungen: Ergebnis ist stark methodenabhängig.

Verfahren A hat Probleme bei gefärbten Extrakten.

In einigen Fällen liefern Verfahren A und B sehr unterschiedliche Ergebnisse.

Definition: Summe aus freiem und durch Teilhydrolyse freigesetzten Formaldehyde

ANNEXE 2 D

Détermination du taux de cendre

DETERMINAZIONI DELLE CENERI - TAN / 06

1. SCOPO

La presente stabilisce il metodo per la determinazione del contenuto in ceneri dei prodotti tannici di ogni genere.

2. APPARECCHIATURE

- Bilancia analitica con sensibiltà al decimo di milligrammo.
- Capsule di platino o quarzo.
- Muffola termostatabile a 650 °C ± 25 °C.
- Vetreria di uso comune di laboratorio.
- Essiccatori muniti di coperchio a chiusura ermetica e contenenti gel di silice.

3. MODO DI OPERARE

- Pesare da 2 a 5 grammi di prodotto in una capsula precedentemente tarata a 650 °C su bilancia analitica .
- Portare a secchezza su bagnomaria se si tratta di un prodotto liquido.
- Carbonizzare cautamente il prodotto su piccola fiamma o fornello e quindi porre in muffola a 650 °C ± 25°C sino a completo incenerimento.
- Raffreddare quindi in essiccatore per 15 minuti se si utilizzano capsule di platino e per 45 minuti se si utilizzano capsule di quarzo.
- Pesare su bilancia analitica.
- Ripetere il procedimento di calcinazione fino a peso costante.

4. CALCOLO ED ESPRESSIONE DEI RISULTATI

$$\text{CENERI (su tal quale) \%} = \frac{p2 - p^\circ}{p1 - p^\circ} \times 100$$

dove:

- p° = peso in grammi della capsula vuota
- p1 = peso in grammi della capsula con il prodotto
- p2 = peso in grammi della capsula dopo l'incenerimento

$$\text{CENERI (su sostanza secca) \%} = \frac{\text{CENERI SU T.Q. \%} \times 100}{\text{SOSTANZA SECCA \%}}$$

ANNEXE 3 A

Chromatogrammes HPLC des tannins

- Figure 7 : Tannin C
- Figure 8 : Tannin CW
- Figure 9 : Tannin T 80

File : PROCHR04.M04 Tannins & Ammonia
Run : 01 Type : Sample
Collection : 18:28:31 Apr 14 2020 Method : PIROCAT [19:19:03 Apr 14 2020]

(PROCHR01.D01) Abs

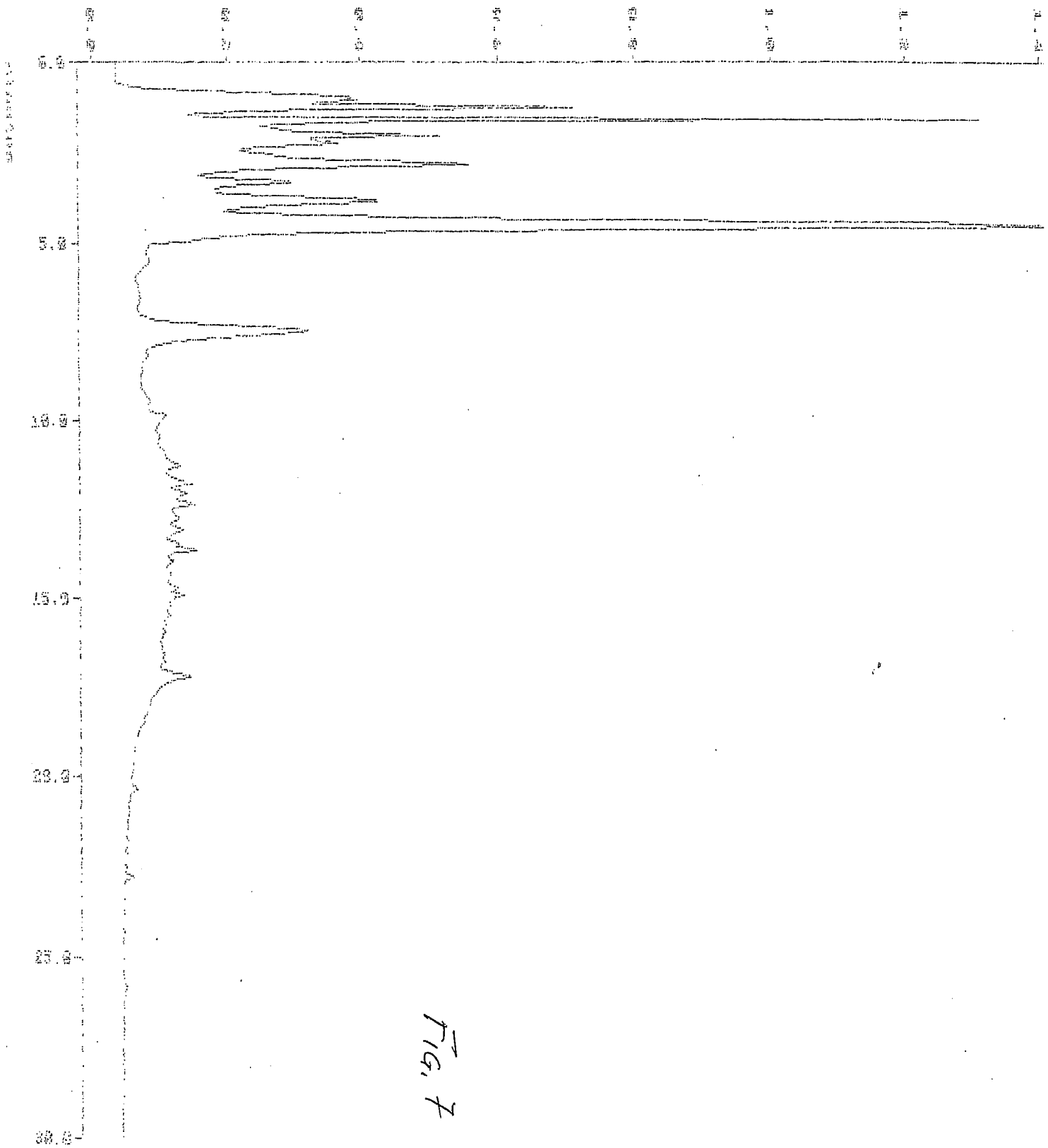


Fig. 7

File : PROCEED2.D01 Tannins CU Ramanlals
Run : 61 Type : Sample
Collection : 11:22:57 Apr 14 2008 Method : PIROCAT [10:19:02 Apr 14 2006]

(PROCEED2.D01) Abs

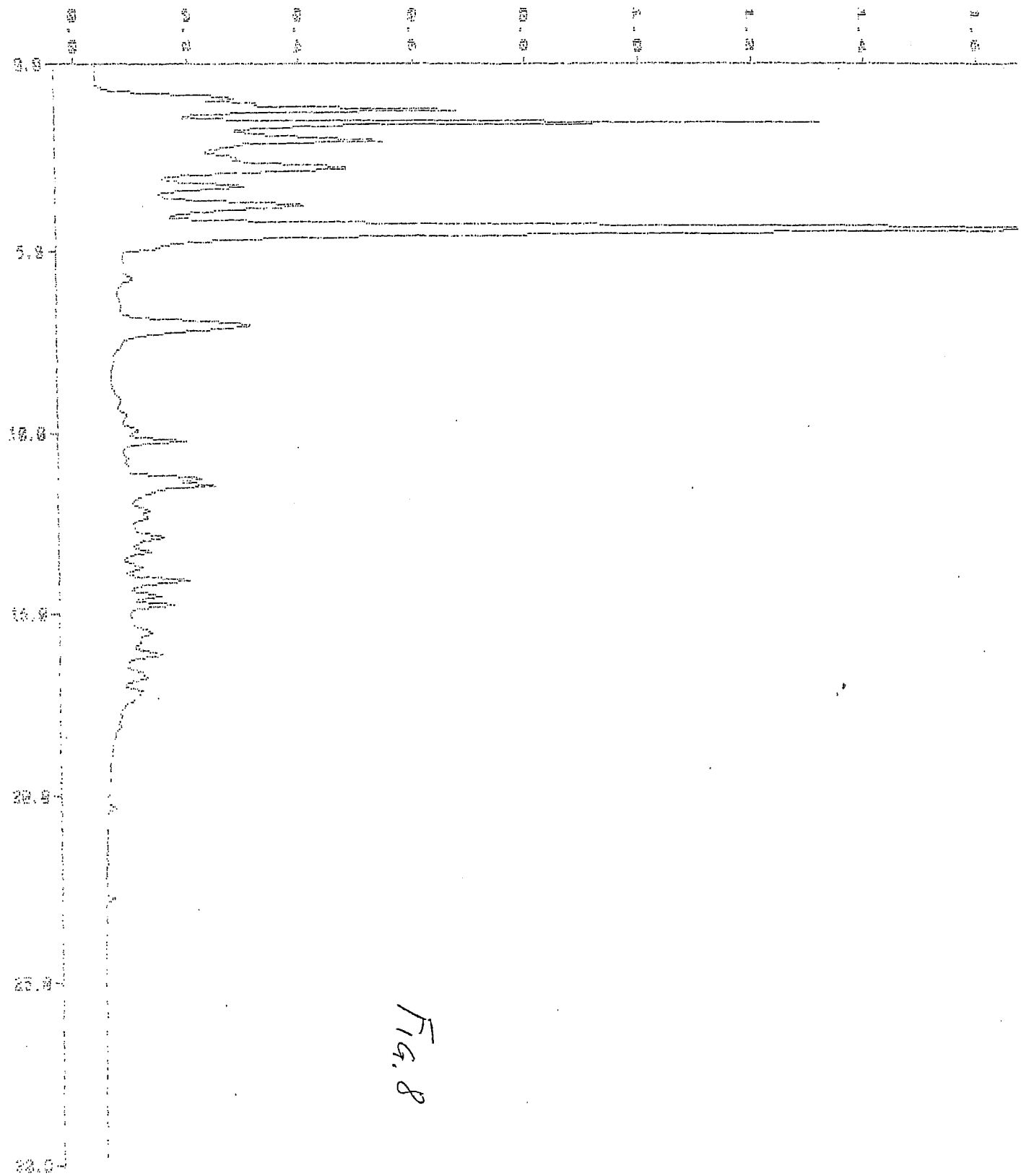


Fig. 8

File : T89__91.DAT T89 Lotto 102 Pozzo
Run : 91 Type : Sample
Collection : [2:41:15 Mar 20 1998 Method : PIROCAT [12:23:03 Mar 20 1998]

(T89__91.DAT) Abs

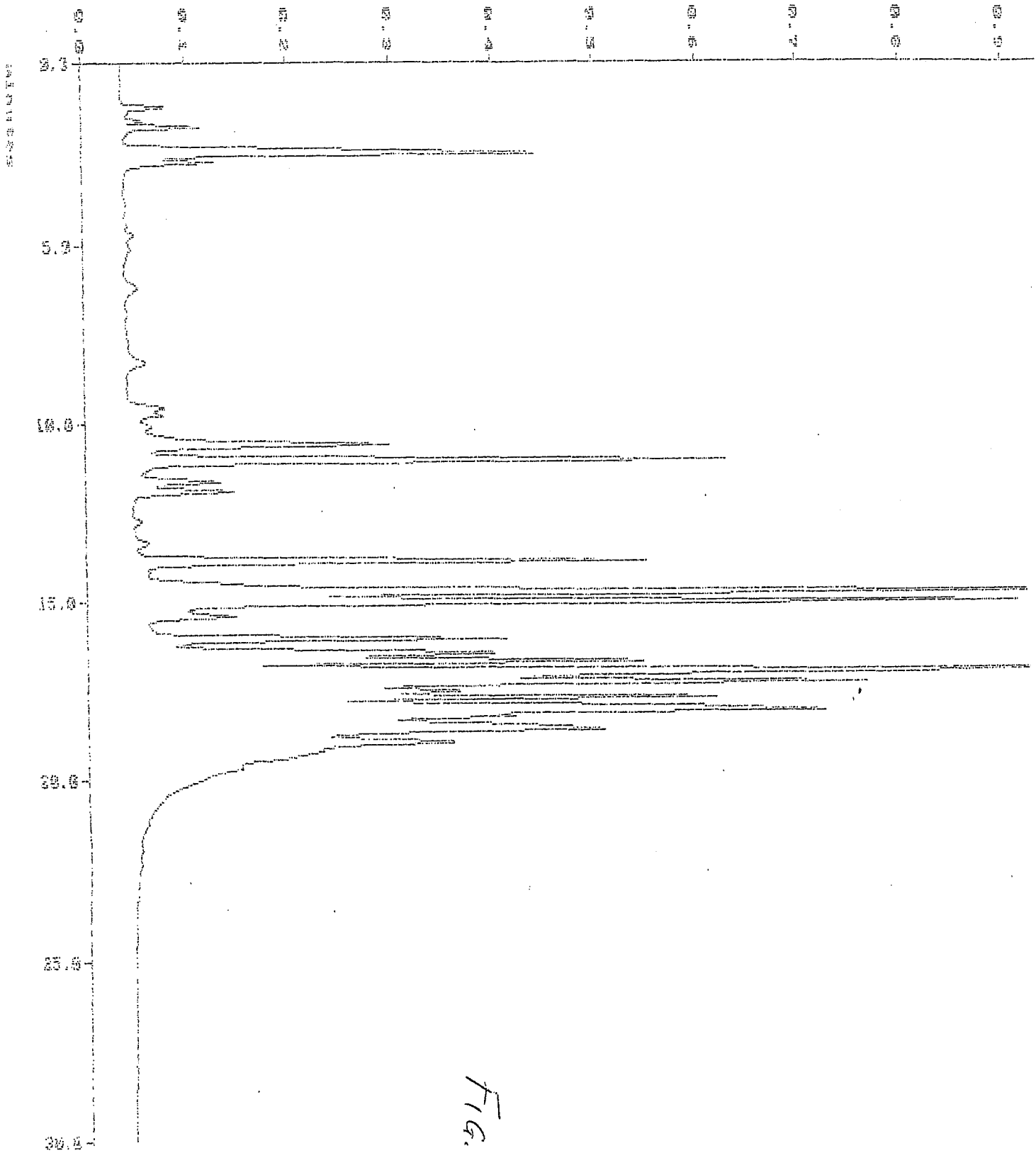


FIG. 9

ANNEXE 3 B

Spectres C^{13} RMN des matériaux naturels

- Figure 10 : Tannin de châtaignier C
- Figure 11 : Résidus secs de tara
- Figure 12 : Résidus humides de tara
- Figure 13 : Lignosulfonate Bretax
- Figure 14 : Novibond Na non méthylolé
- Figure 15 : Novibond Na/Ca non méthylolé
- Figure 16 : Tannin de mimosa
- Figure 17 : Tannin de quebracho

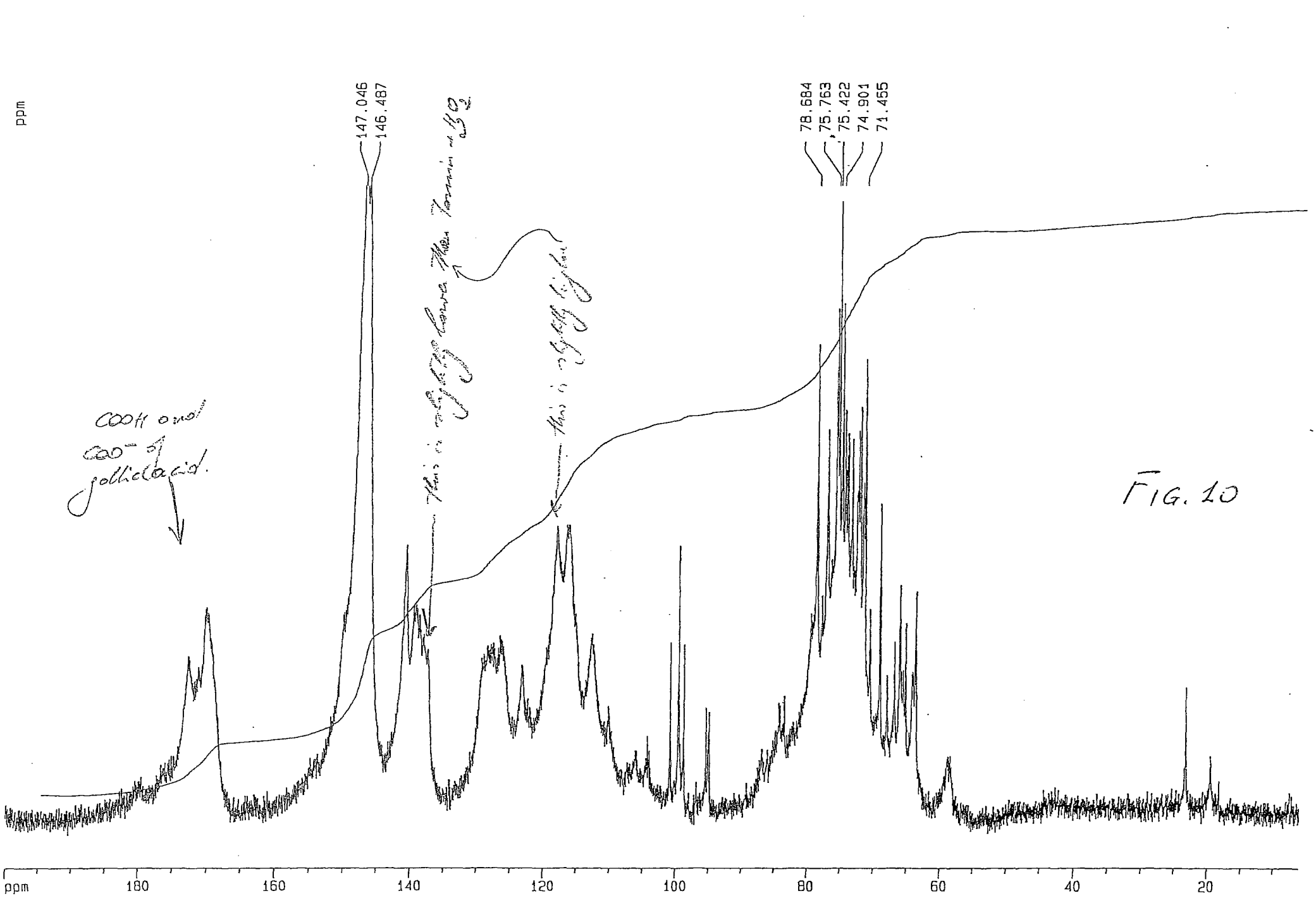

tanin seul
ppm
147.046
146.487
78.684
75.763
75.422
74.901
71.455
COOH and COO⁻ of gallic acid.
ppm
180
160
140
120
100
80
60
40
20

FIG. 10

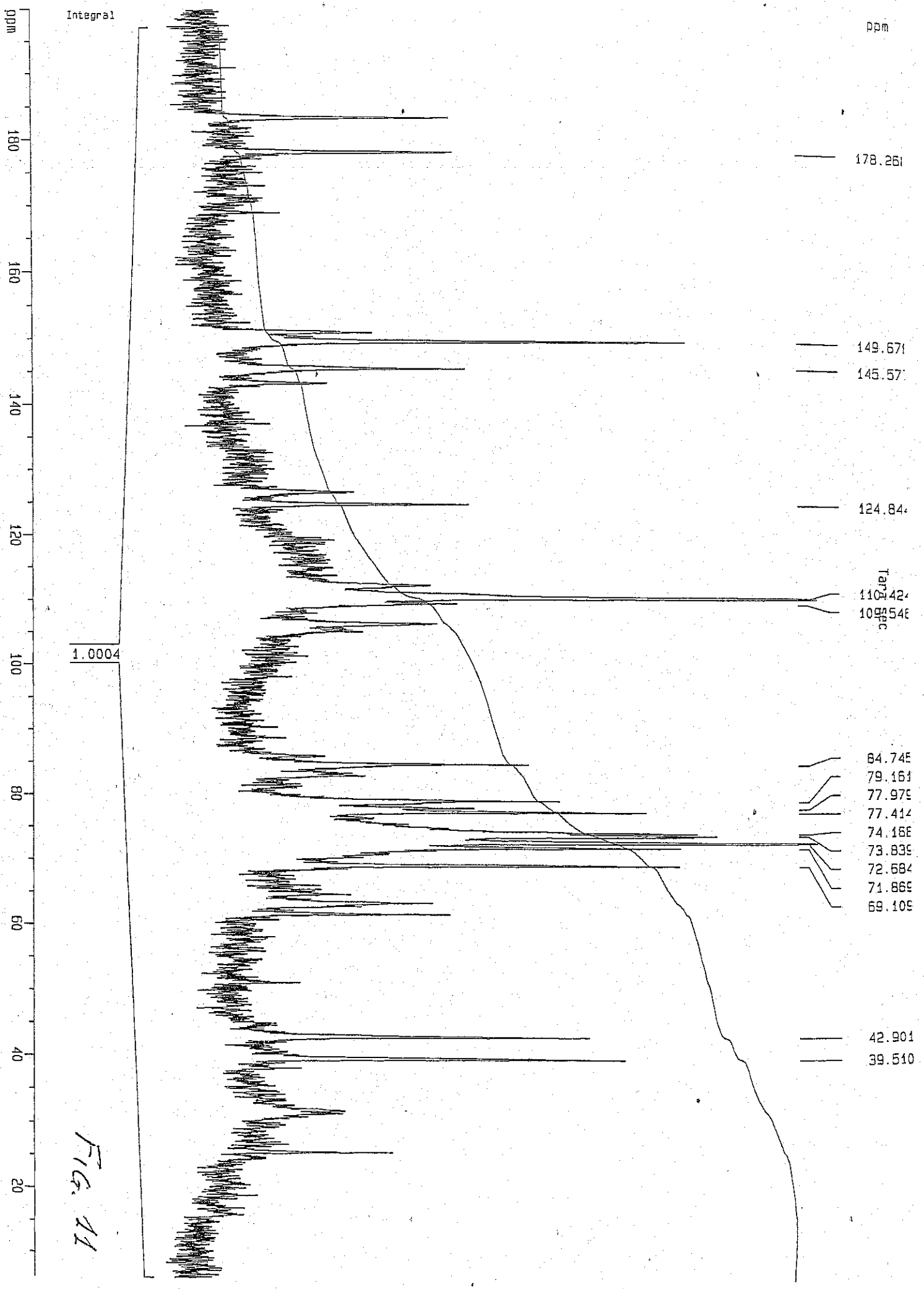

ppm
Integral
ppm
178.261
149.671
145.571
124.844
110.424
109.548
1.0004
84.745
79.161
77.979
77.414
74.168
73.839
72.684
71.869
69.109
42.901
39.510
Target spec
180
160
140
120
100
80
60
40
20

FIG. 11

ppm
ppm
180
160
140
120
100
80
60
40
20
152.320
152.071
146.119
111.162
110.570
106.008
85.704
80.043
78.299
75.109
74.721
73.576
72.775
70.032
43.807
40.399
Tara humide

FIG. 12

Integral
ppm
ppm
1.0013
Free meta, ortho, and blocked ortho and para sites on aromatic nuclei of lignin
Free ortho, and para sites on aromatic nuclei of lignin. (mainly ortho sites on guaiacyl units)
Aromatic C-O in lignin.
Breakdown of Integrals
99.6485
99.4928
98.9268
96.0364
96.0309
95.7511
95.3077
78.8957
78.8014
77.1479
77.0440
75.9620
75.8447
75.2009
74.9053
74.4344
74.2293
73.7034
73.2575
72.5564
72.3461
72.2307
69.8049
69.5175
68.0777
63.9161
63.7438
58.7638

FIG. 13

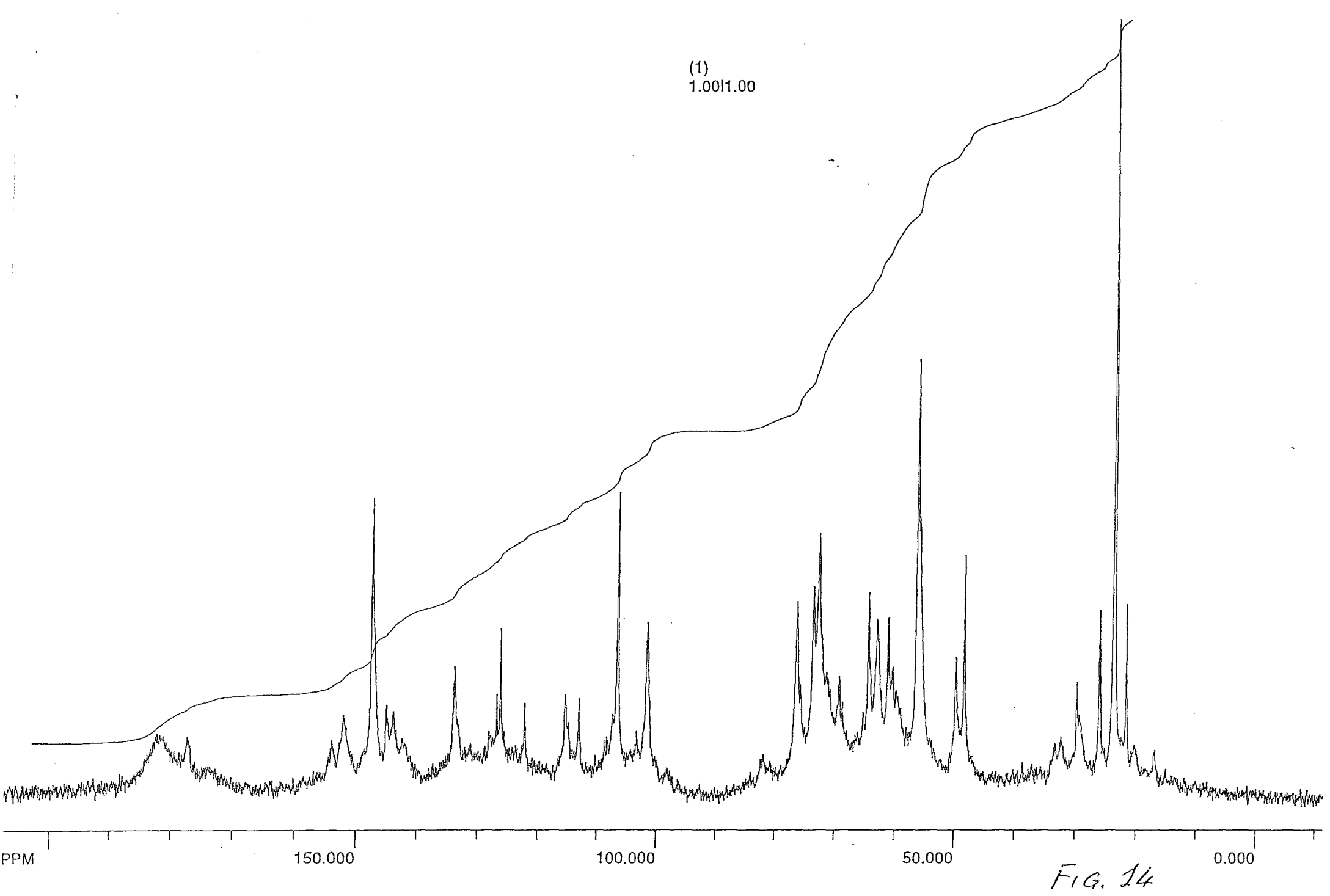


FIG. 14

PIZZI6.FID - "Noviband Na non methylolé"

12/04/2000 08:55:26 - 16384 Pts - COMPLEX - Dwell: 42.00 µs - Freq.: 75.47720337 MHz - Offset: 9531.11 Hz - Echelle: x1.00000

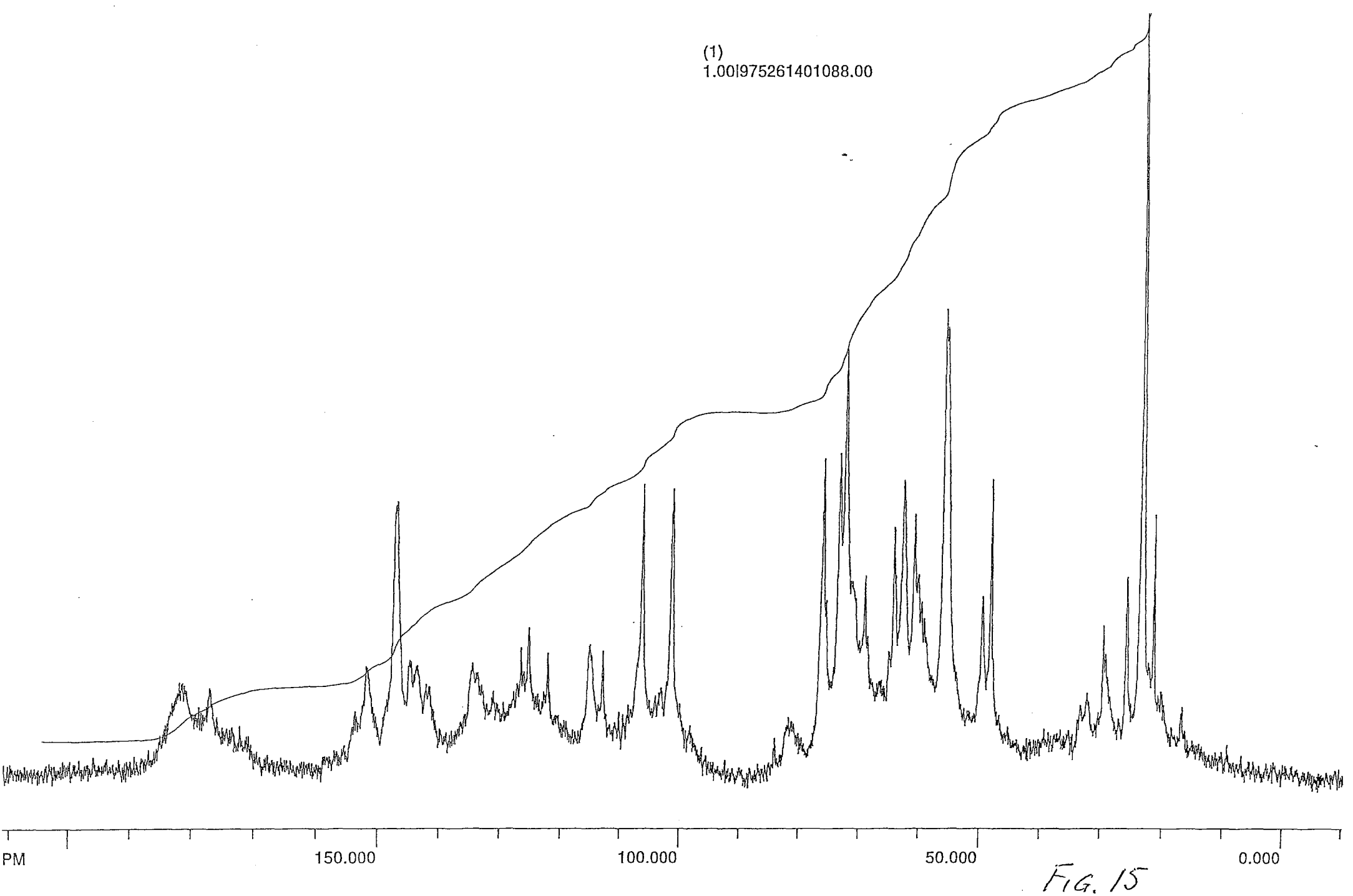


FIG. 15

ZZI7.FID - "Noviband Ca/Na non methylolé"

12/04/2000 09:01:05 - 16384 Pts - COMPLEX - Dwell: 42.00 µs - Freq.: 75.47720337 MHz - Offset: 9531.11 Hz - Echelle: x1.00000

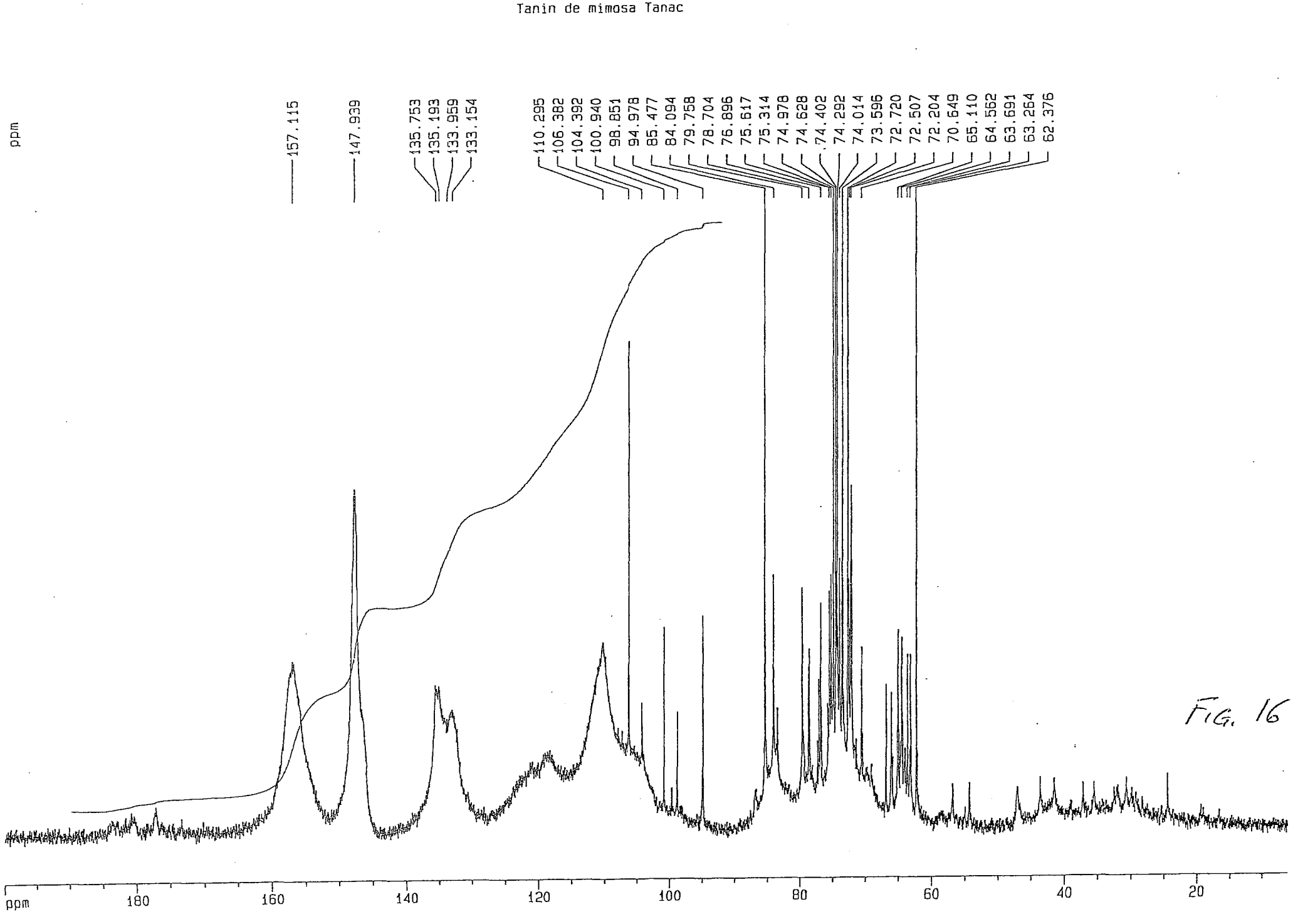

Tanin de mimosa Tanac
ppm
157.115
147.939
135.753
135.193
133.959
133.154
110.295
106.382
104.392
100.940
98.851
94.978
85.477
84.094
79.758
78.704
76.896
75.617
75.314
74.978
74.628
74.402
74.292
74.014
73.596
72.720
72.507
72.204
70.649
65.110
64.562
63.691
63.264
62.376
ppm
180
160
140
120
100
80
60
40
20

FIG. 16

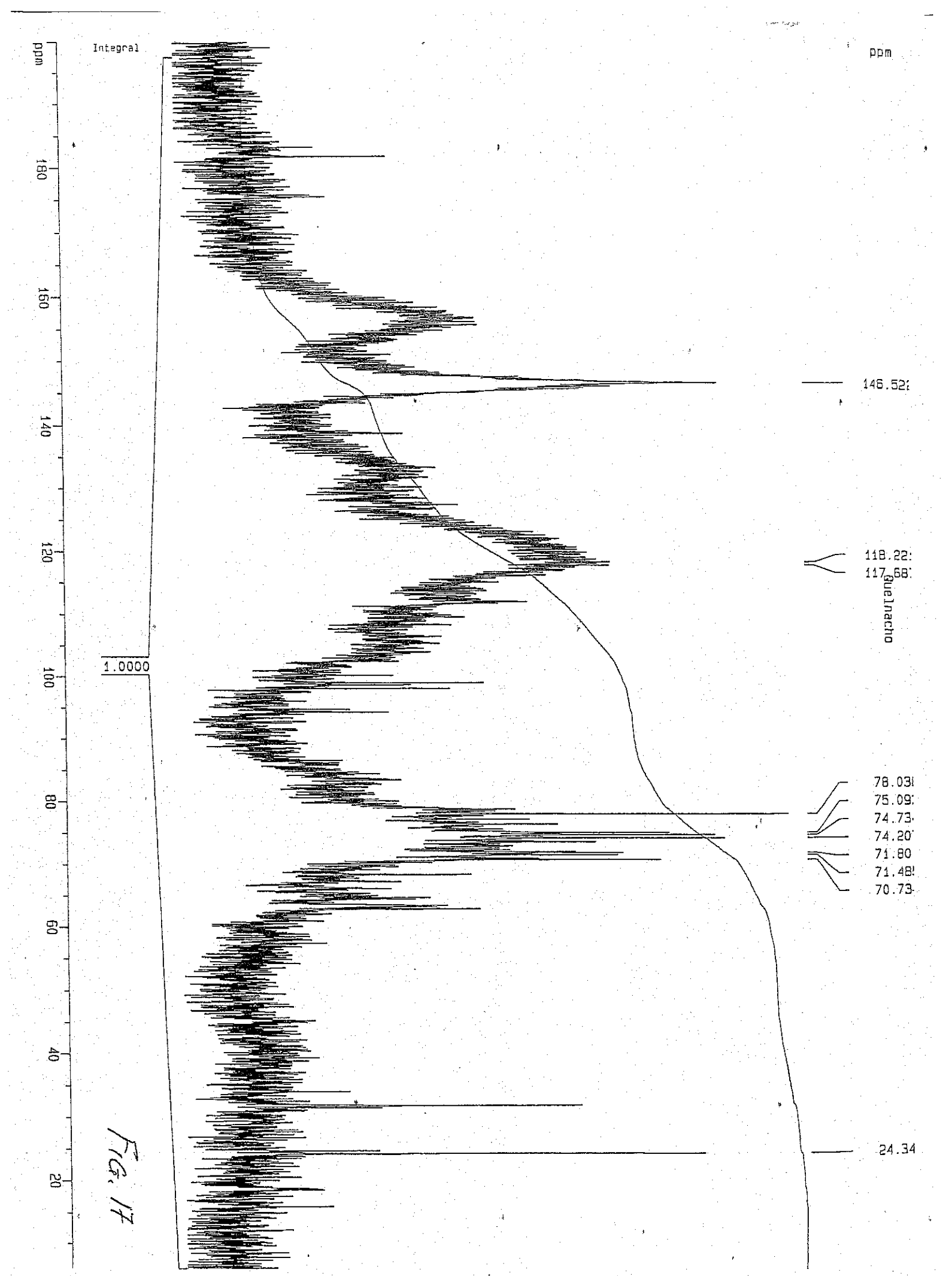

Integral
ppm
ppm
180
160
140
120
100
80
60
40
20
1.0000
146.52
118.22
117.68
Quelnacho
78.03
75.09
74.73
74.20
71.80
71.48
70.73
24.34

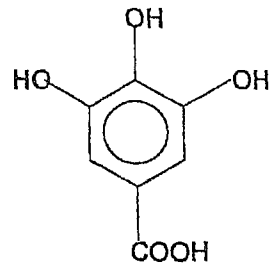
FIG. 1F

ANNEXE 3 C

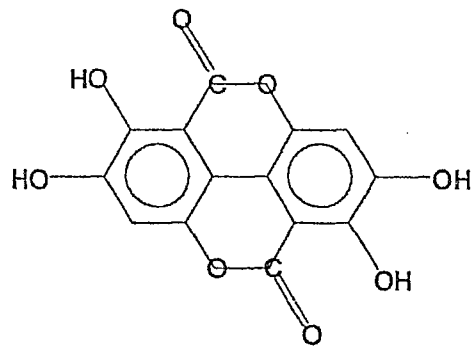
Spectres MALDI TOF, tannins hydrolysables

- Figure 1 : fractions chimiques de basses masses moléculaires présentes dans les tannins hydrolysables
- Figure 41 : Spectre MALDI TOF de l'extrait naturel de tannin de sumac
- Figure 42 a : Spectre intégral MALDI TOF du tannin de châtaignier C
- Figure 42 b : Détail du spectre MALDI TOF du tannin de châtaignier C, intervalle 600 – 1300 Da
- Figure 43 : Spectre intégral MALDI TOF du tannin de châtaignier CW

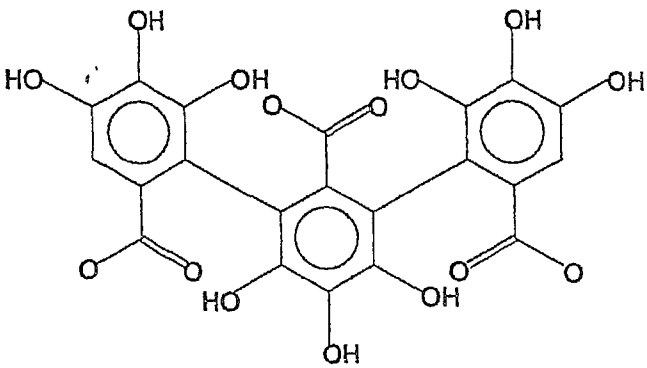
Fig. 1. Chemical species characteristic of the low molecular weight fraction of hydrolysable tannins



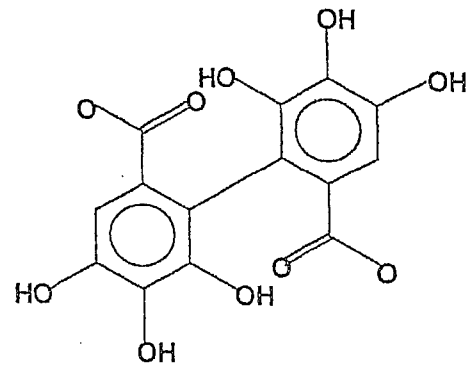
Gallic Acid
MW = 170



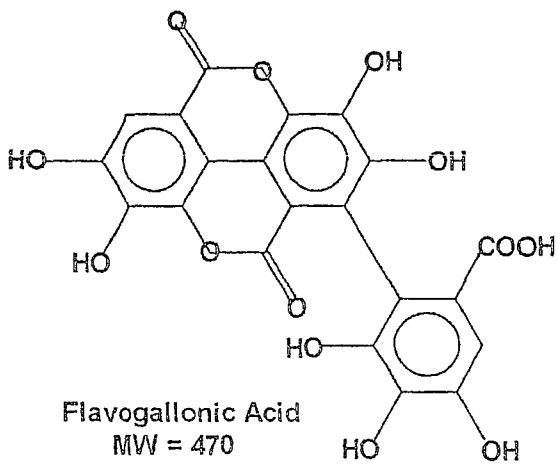
Ellagic Acid
MW = 302



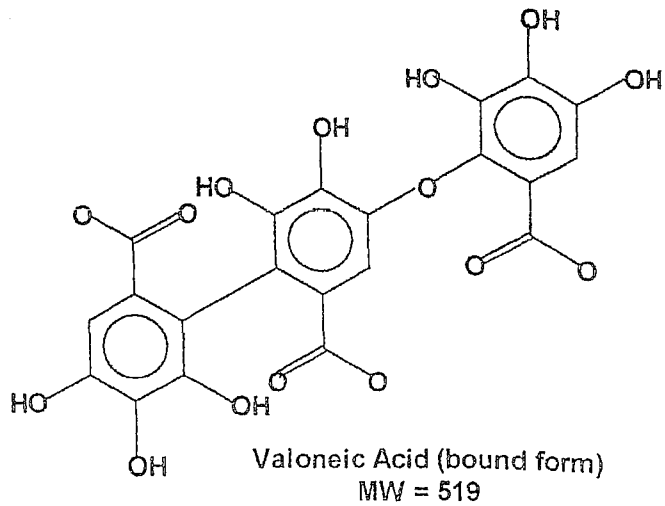
Nonahydroxytriphnoic Acid (bound form)
MW = 503



Hexahydroxydiphenoic Acid (bound form)
MW = 336



Flavogallonic Acid
MW = 470



Valoneic Acid (bound form)
MW = 519

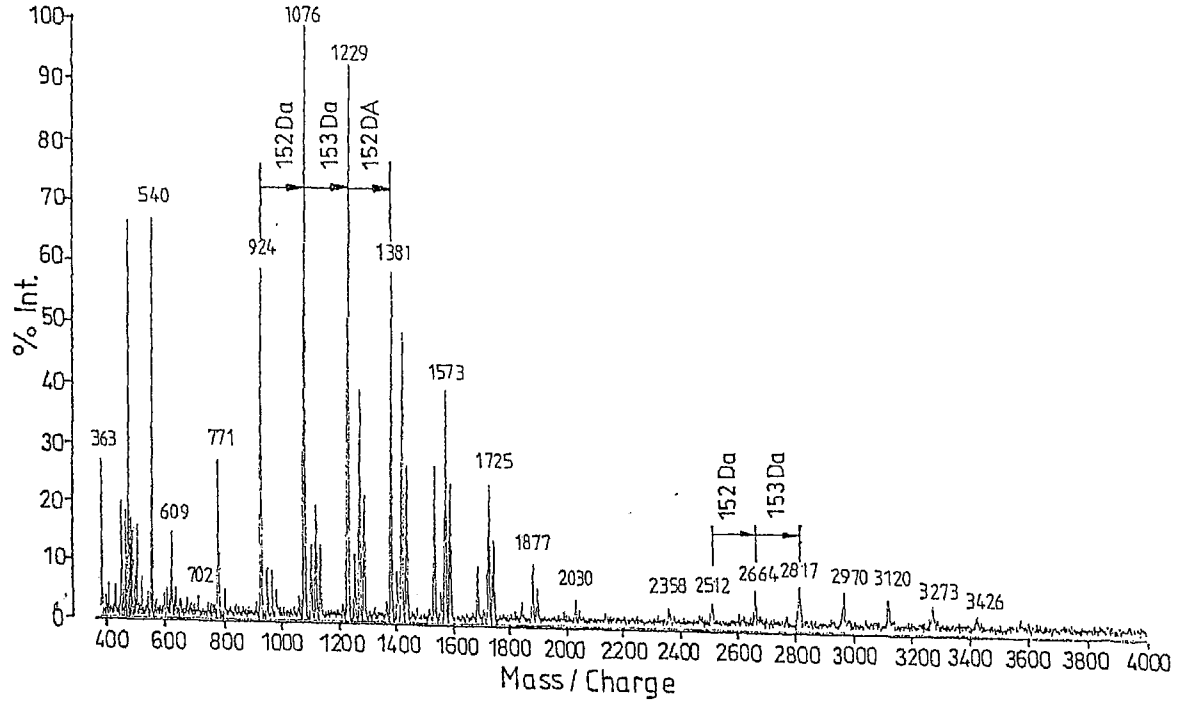

100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
% Int.
363
540
609
702
771
924
1076
1229
1381
1573
1725
1877
2030
2358
2512
2664
2817
2970
3120
3273
3426
152 Da
153 Da
152 DA
152 Da
153 Da
400 600 800 1000 1200 1400 1600 1800 2000 2200 2400 2600 2800 3000 3200 3400 3600 3800 4000
Mass / Charge

Fig. 41

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES
Rue du Jardin Botanique - BP 11
54601 VILLERS-LES-NANCY Cédex

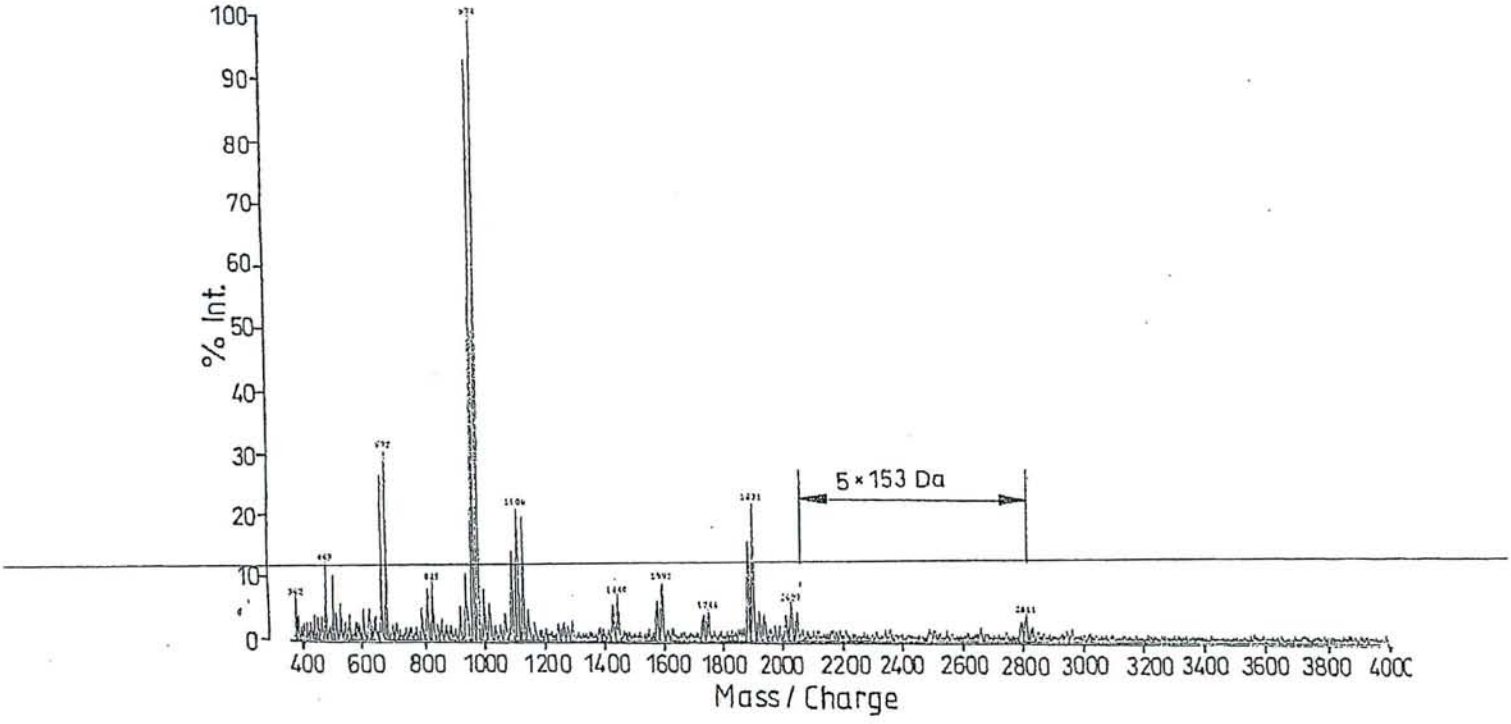


Fig. 42a

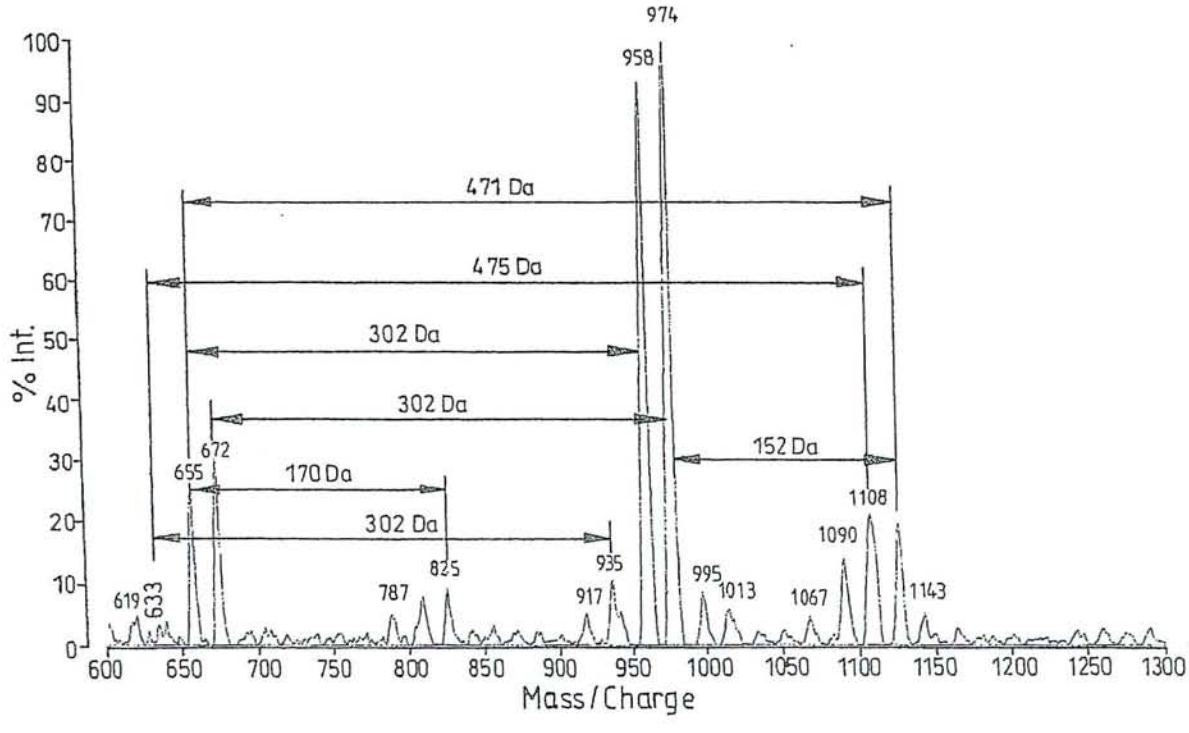


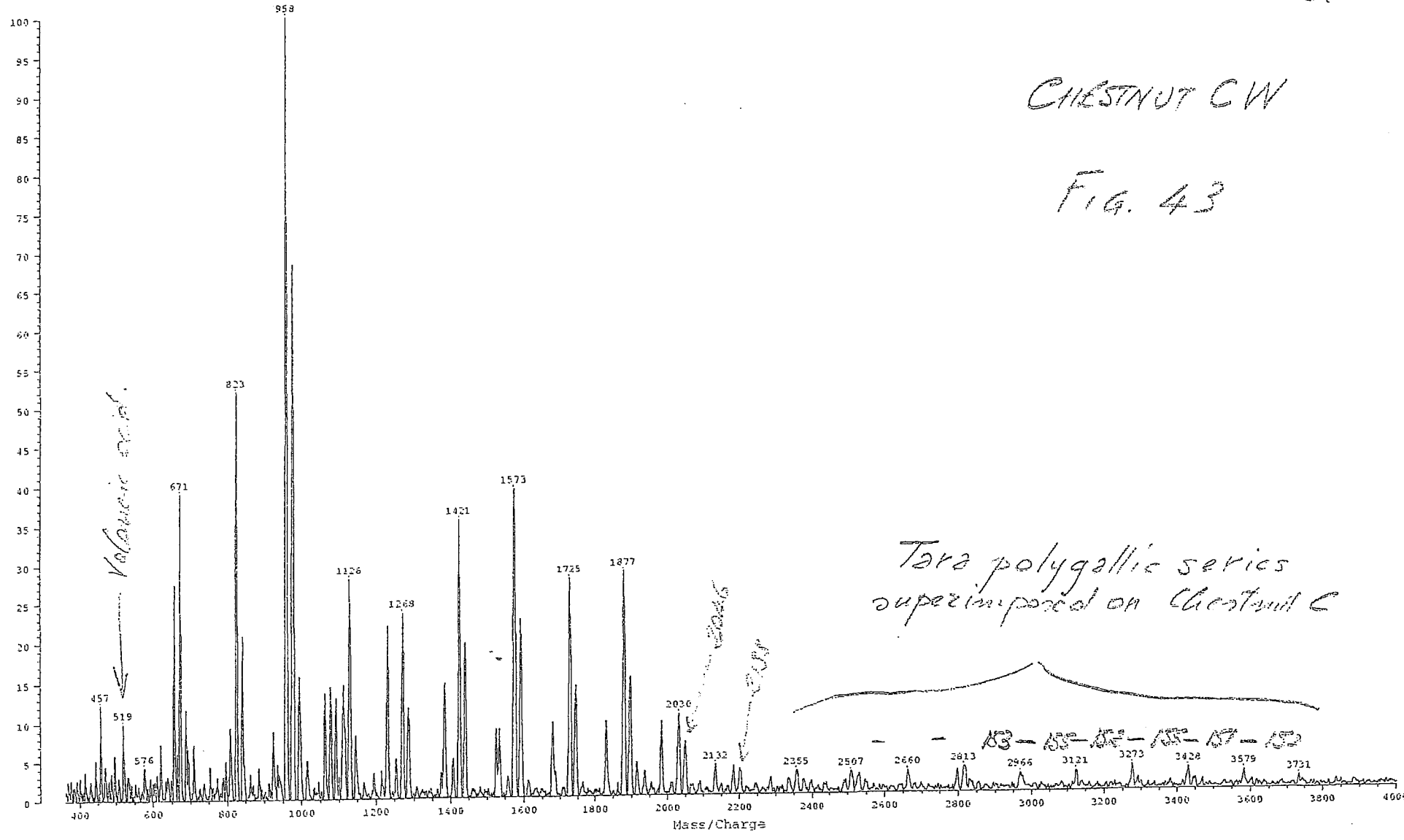
Fig. 42b

Deutsches Kunst[illegible] Darmstadt
10mg/ml DHB -- [illegible] Chataignier clair -- Aceton -- NaCl
Data: Pizzi10004.5 14 Aug 100 8:39 Cal: PEG4000+Li#-D5000 14 Aug 100 8:36
Kratos Kompact MALDI 4 V5.3.0: + Linear High Power: 155, tDE @ 5000 (bin 125)
%Int. 100% =137 mV[sum= 20556 mV] Profiles 1-150 Smooth Av 5 -Baseline 30

Fig. 6 : Chataignier clair

CHESTNUT CW

FIG. 43



ANNEXE 3 D

Spectres MALDI TOF, tannins condensés

- Tableau 1 : Récapitulatif des pics identifiés sur le spectre MALDI TOF du tannin de quebracho et correspondance avec le degré de polymérisation moyen en nombre et la fréquence des polymères

- Figure 2 a : Spectre intégral MALDI TOF de l'extrait naturel de tannin de quebracho

- Figure 2 b : Détail du spectre MALDI TOF du tannin de quebracho, intervalle 600 – 1300 Da

- Figure 2 c : Détail du spectre MALDI TOF du tannin de quebracho, intervalle 1300 – 2000 Da

- Tableau 2 : Récapitulatif des pics identifiés sur le spectre MALDI TOF du tannin de mimosa et correspondance avec le degré de polymérisation moyen en nombre et la fréquence des polymères

Table 1 . MALDI fragmentation peaks for industrial quebracho tannin extract. Note that the predominant repeat units in this tannin is 272 Da, indicating that this tannin is predominantly a profisetinidin.

$M+Na^+$ (exp)	$M+Na^+$ (calc.)	Unit type A	B
		Dimers	
585	586	1	1
601	601	--	2
		Trimers	
842	841	3	--
*857	857	2	1
874	873	1	2
		Tetramers	
1114	1113	4	--
*1130	1129	3	1
1146	1145	2	2
		Pentamers	
1387	1385	5	--
*1402	1401	4	1
1420	1417	3	2
1435	1433	2	3
		Hexamers	
1658	1659	6	--
1675	1673	5	1
*1692	1689	4	2
1708	1705	3	3
		Heptamers	
1948	1945	6	1
*1965	1961	5	2
1982	1977	4	3
		Octamers	
*2237	2233	6	2
Nonamers			
*2510	2505	7	2
Decamers			
*2782	2777	8	2
2798	2793	7	3

*Dominant fragment

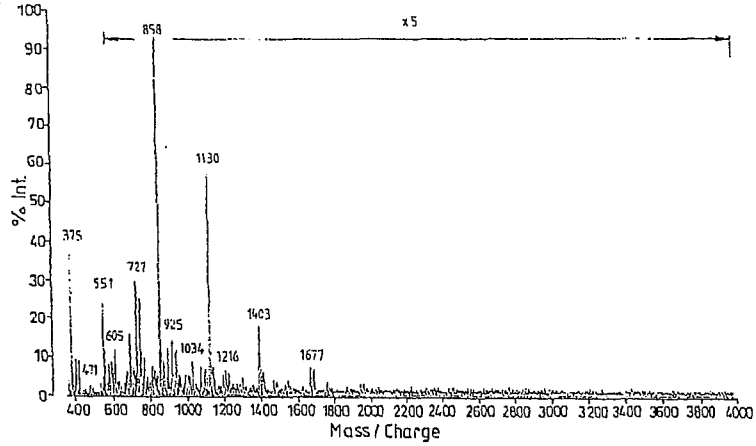


Fig. 2A

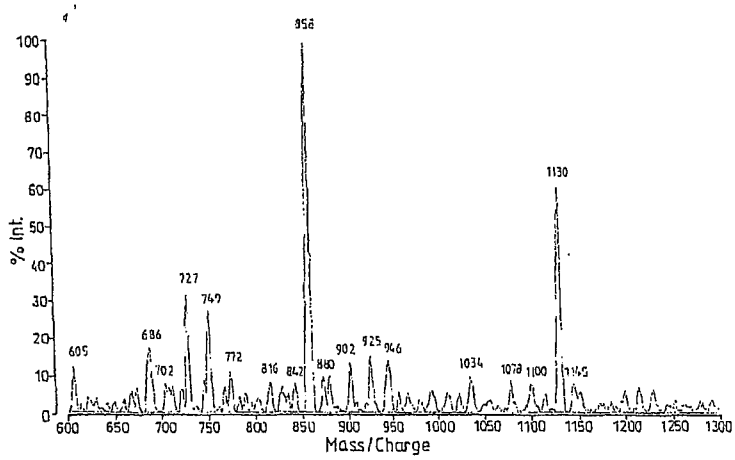


Fig. 2B

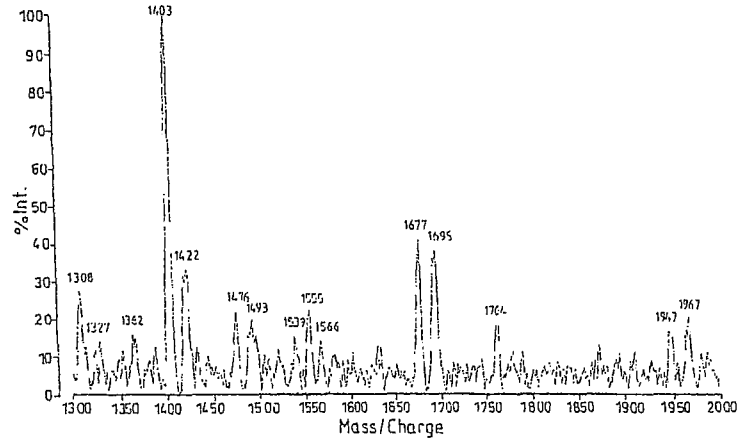


Fig. 2C

Table 2. MALDI fragmentation peaks for industrial mimosa tannin extract. Note that the predominant repeat units in this tannin is 288 Da, indicating that this tannin is predominantly a prorobinetinidin.

$M+Na^+$ (exp.)	$M+Na^+$ (calc.)	Unit type	A	B	C	
Dimers						
602	601		--	2	--	
Trimers						
858	857		2	1	--	
874	873		1	2	--	
		or	2	--	1	angular tannin
*890	889		1	1	1	
		or	--	3	--	
*906	905		--	2	1	angular tannin
		or	1	--	2	angular tannin
922	921		--	1	2	a "diangular" structure
Tetramers						
1147	1145		2	2	--	
		or	3	--	1	
1163	1161		1	3	--	
		or	2	1	1	
*1179	1177		--	4	--	
		or	1	2	1	
		or	2	--	2	
1195	1193		--	3	1	angular tannin
		or	1	1	2	
1211	1209		--	2	2	angular tannin
		or	1	--	3	a "diangular" structure
Pentamers						
1467	1465					
Hexamers						
1756	1753					
Heptamers						
2045	2041					
Octamers						
2333	2329					

*Dominant fragment

ANNEXE 3 E

Analyse de la masse moléculaire par chromatographie d'exclusion stérique des copolymères tannins - acide acrylique

- Figure 12 a : Tannin de châtaignier C + 15 % acide acrylique
- Figure 12 b : Tannin de châtaignier C seul

- Figure 13 a : Tannin de châtaignier CW + 15 % acide acrylique
- Figure 13 b : Tannin de châtaignier CW seul

- Figure 14 a : Tannin de quebracho + 15 % acide acrylique
- Figure 14 b : Tannin de quebracho seul

- Figure 15 a : Tannin de mimosa + 15 % acide acrylique
- Figure 15 b : Tannin de mimosa seul

FIG 1&2

Cis-3-hydroxy-4-methoxy cinnamic acid

File : CEE 02.D01 CEE 3 Normalisation
Run : 81 Type : Sample
Collection : 14:29:59 Sep 29 2008 Method : PIKOCAT [10:20:38 Jul 06 2008]

(CEE 02.D01) Abs

0.34
0.32
0.30
0.28
0.26
0.24
0.22
0.20
0.18
0.16
0.14
0.12
0.10
0.08
0.06
0.04

0.0
5.0
10.0
15.0
20.0
25.0
30.0

FIG. 12 b

CHESTNUT ALONE

File : CEE___04.D01 CEE 15 Romanisio
Run : 01 Type : Sample
Collection : 16:15:15 Sep 29 2000 Method : PIROCAT [10:28:38 Jul 06 2000]

(CEE___04.D01) Abs

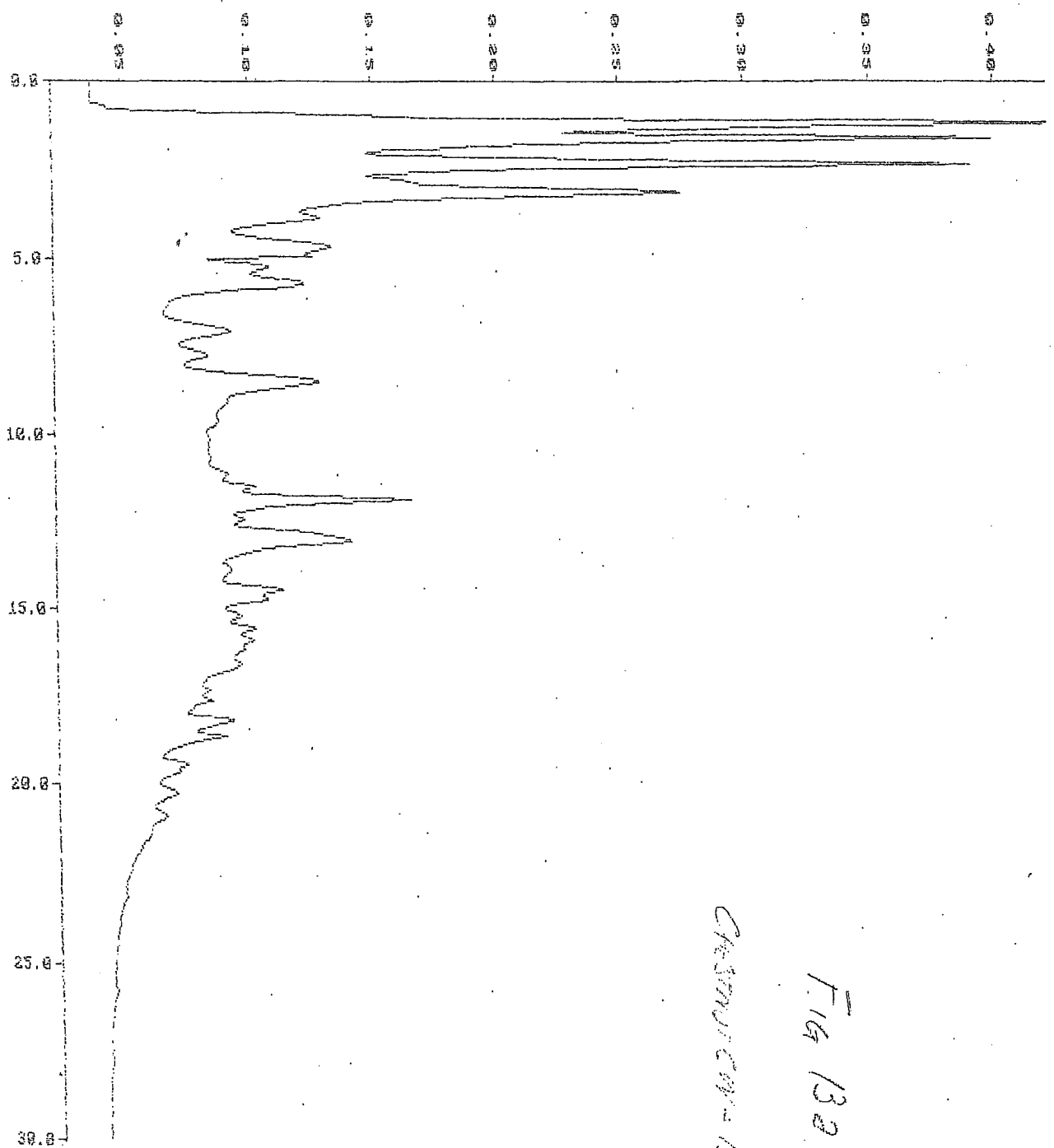


Fig 13

Chromatogramme Pyr. Marque Ref 0

FIG. 13b

CHESTNUT CW Alone

File : CES___01.DG1 CES 0 Remanisin
Run : 01 Type : Sample
Collection : 13:41:09 Sep 29 2000 Method : PIROCAT [10:20:30 Jul 06 2000]

(CES___01.DG1) Abs

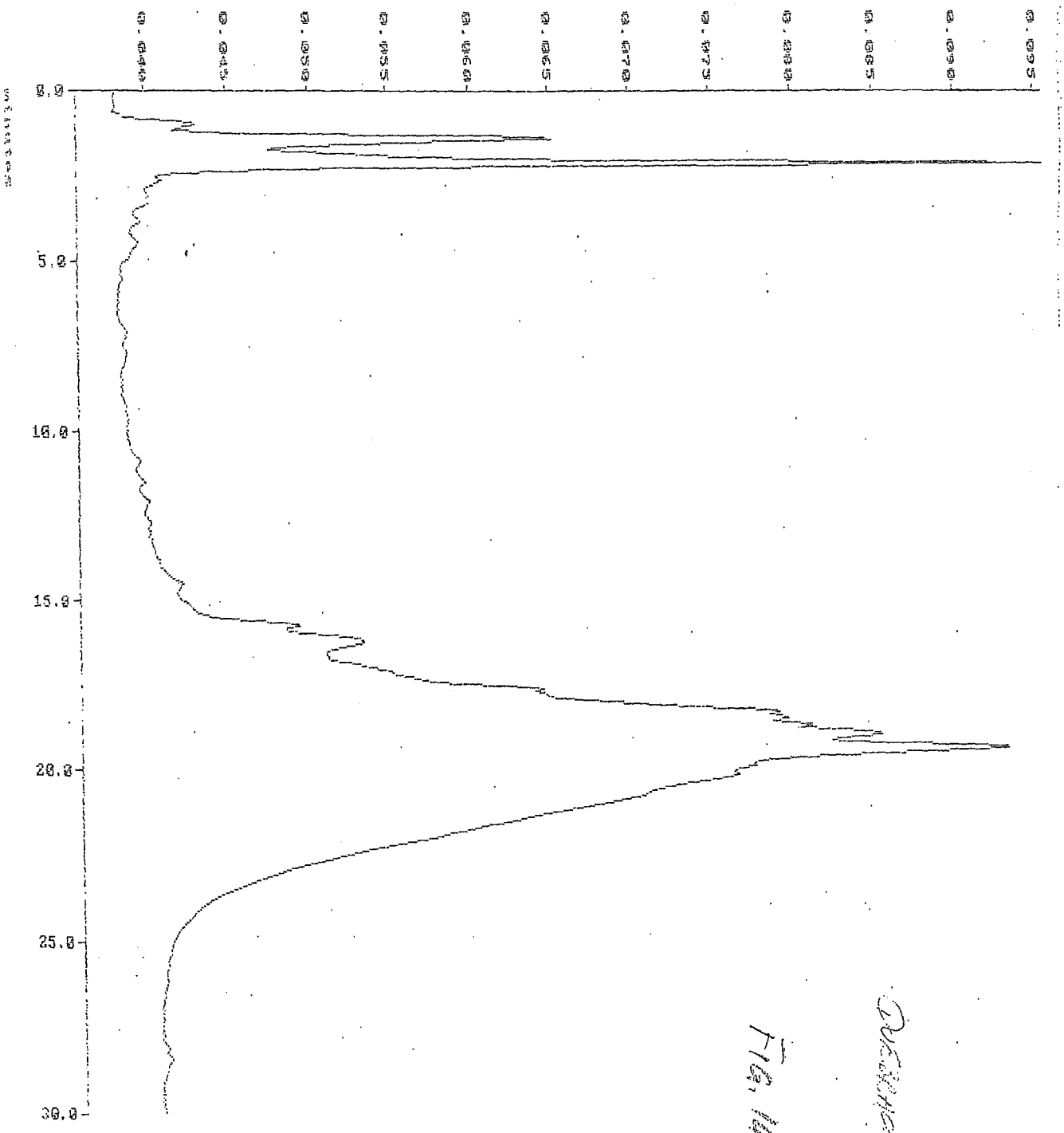
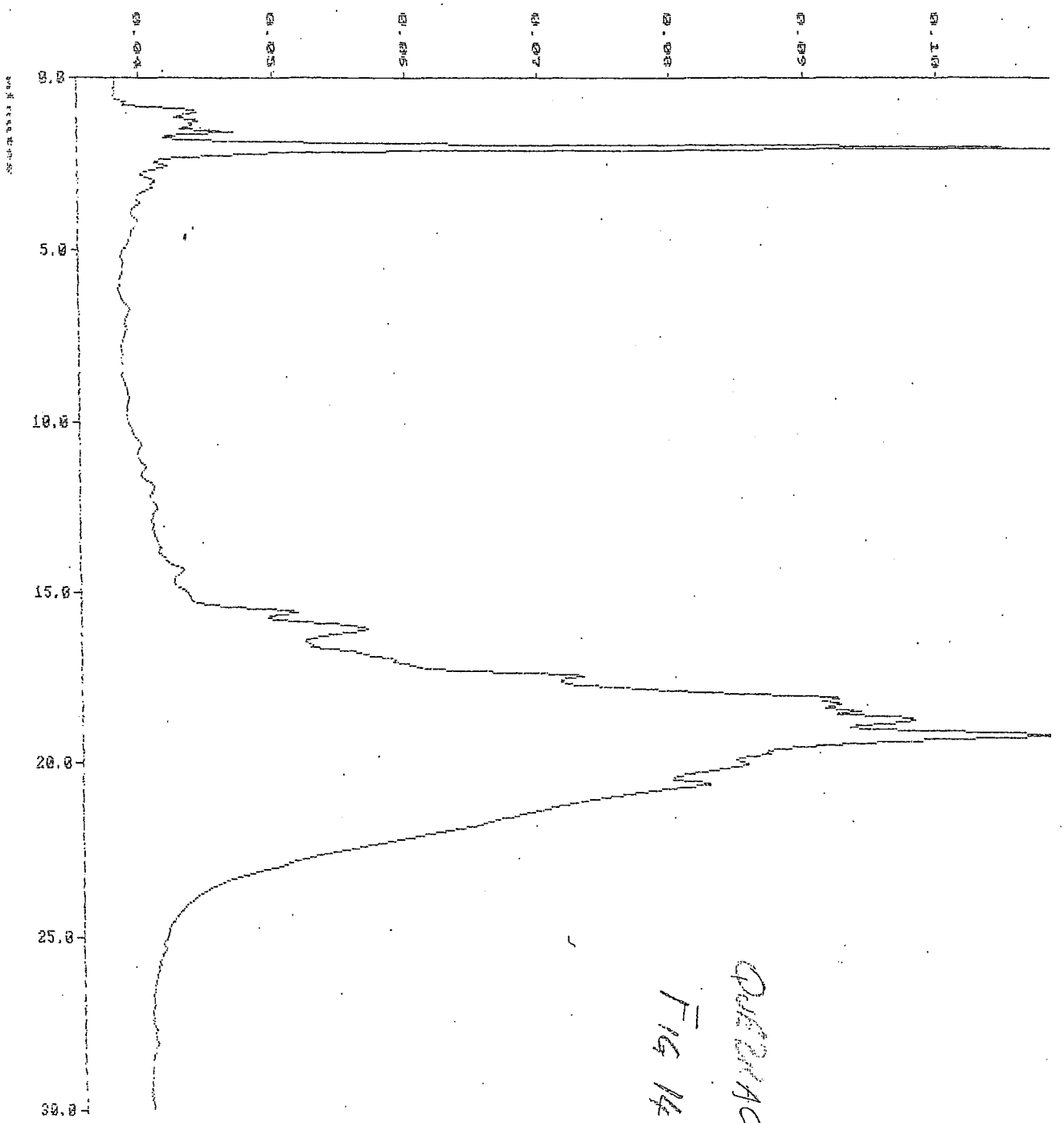


Fig. No 2

File : CEE___05.D01 TUPAFIN ATO Romanisio
Run. : 01 Type : Sample
Collection : 17:00:04 Sep 29 2000 Method : PIROCAT . [10:20:30 Jul 06 2000]

(CEE___05.D01) Abs



QUE COMPRENDE ALONE

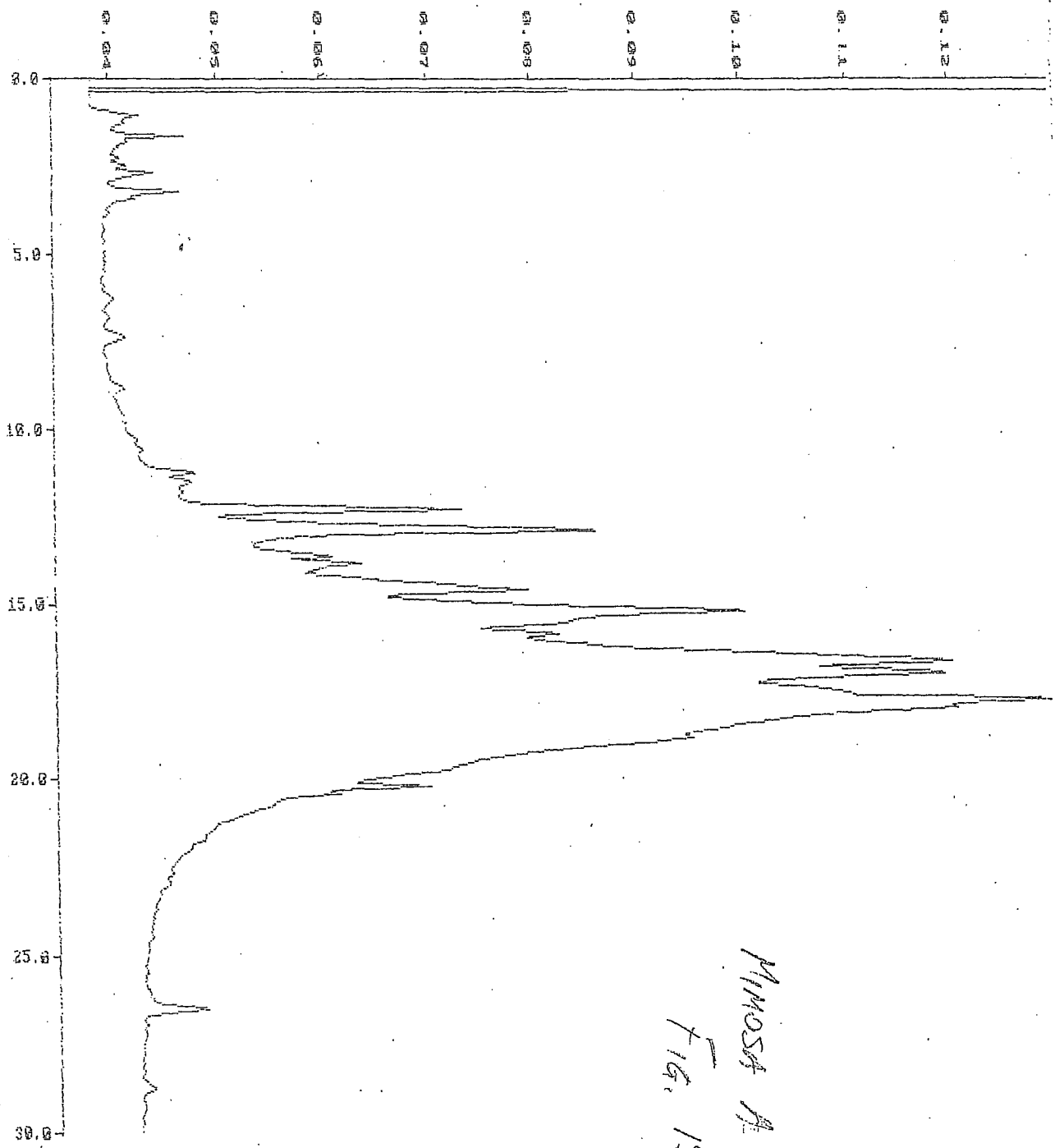
Fig 14 b

Fig. 15a

Plasmid - (5' digested)

File : MIMOSA02.D01 Clarotan Trosa
Run : 01 Type : Sample
Collection : 13:22:56 Jun 04 1996 Method : PIROCAT [10:11:05 May 27 1996]

(MIMOSA02.D01) Abs



MIMOSA 02
FIG. 15

ANNEXE 3 F

Analyse colorimétrique des cuirs tannés par les copolymères Tannin – acide acrylique et par tannins seuls (contrôles) après 0, 24 et 72 heures d'irradaiton UV : paramètres C, h et L

TABLE 11. Results on leathers prepared with vegetable tannins and vegetable tannins copolymers with acrylic acid of parameters C and h determining colour of leather samples, and L determining luminosity or darkness ofleather samples before UV irradiation in a weatherometer and after 24 hours and 72 hours UV irradiation in a weatherometer.

Acrylic Acid formulations									
	irradiation 0			irradiation 24 H			irradiation 72 H		
cuir	C	h	L	C	h	L	C	h	L
Mimosa Clarotan	22,7	1,48	79,64	40,84	0,94	51,25	38,52	0,92	50,76
wet blue chrome alone	6,78	-0,62	80,84	7,46	-0,49	80,37	8,33	-0,54	80,2
Quebracho	27,89	1,29	69,44	37,54	1,02	48,98	36,32	1,02	48,54
Chestnut C	24,12	1,41	56,33	29,61	1,41	56,15	30,24	1,42	59,26
Chestnut CW	26,22	-1,56	77,6	33,53	1,45	67,62	33,91	1,46	66,61
Quebracho Tupafin	26,51	1,28	73,47	36,44	0,92	49,31	37,62	0,91	48,12
Chestnut C 5 % AA	27,29	1,4	55,93	30,84	1,38	53,98	31,56	1,41	58,39
Chestnut C 15 % AA	28,3	1,44	61,92	31,51	1,46	65,99	33,35	1,47	67,63
Mimosa 5 % AA	20,41	1,32	77,07	38,35	0,96	51,53	39,25	0,93	49,48
Mimosa 15 % AA	26,13	1,19	67,39	35,57	0,87	42,96	35,81	0,89	44,95
Chestnut CW 5 % AA	25,6	1,51	70,25	32,8	1,41	59,38	32,07	1,41	59,84
Chestnut CW 15 % AA	18,26	-1,45	81,92	26,03	-1,55	75,07	27,65	-1,54	75,67
Quebracho 5 % AA	25,82	1,25	66,04	35,63	0,94	49,16	32,71	0,94	48,28
Quebracho 15 % AA	25,7	1,28	69,04	38,26	0,94	49,01	34,12	0,92	50,54

ANNEXE 3 G

Analyse thermomécanique (TMA) des cuirs tannins par les copolymères Tannin – acide acrylique et par tannins seuls (contrôles) : expression du Module d'Young en fonction de la température

- Figure 26 : Thermogramme du tannin de châtaignier CW seul
- Figure 30 : Thermogramme du tannin de châtaignier C + 5 % acide acrylique
- Figure 31 : Thermogramme du tannin de châtaignier C + 15 % acide acrylique
- Figure 32 : Thermogramme du tannin de châtaignier C + 5 % acide acrylique (2)
- Figure 33 : Thermogramme du tannin de châtaignier C + 15 % acide acrylique (2)
- Figure 34 : Thermogramme du tannin de châtaignier CW + 5 % acide acrylique
- Figure 35 : Thermogramme du tannin de châtaignier CW + 15 % acide acrylique
- Figure 36 : Thermogramme du tannin de quebracho + 5 % acide acrylique
- Figure 37 : Thermogramme du tannin de quebracho + 15 % acide acrylique
- Figure 38 : Thermogramme du tannin de mimosa + 5 % acide acrylique
- Figure 39 : Thermogramme du tannin de mimosa + 15 % acide acrylique

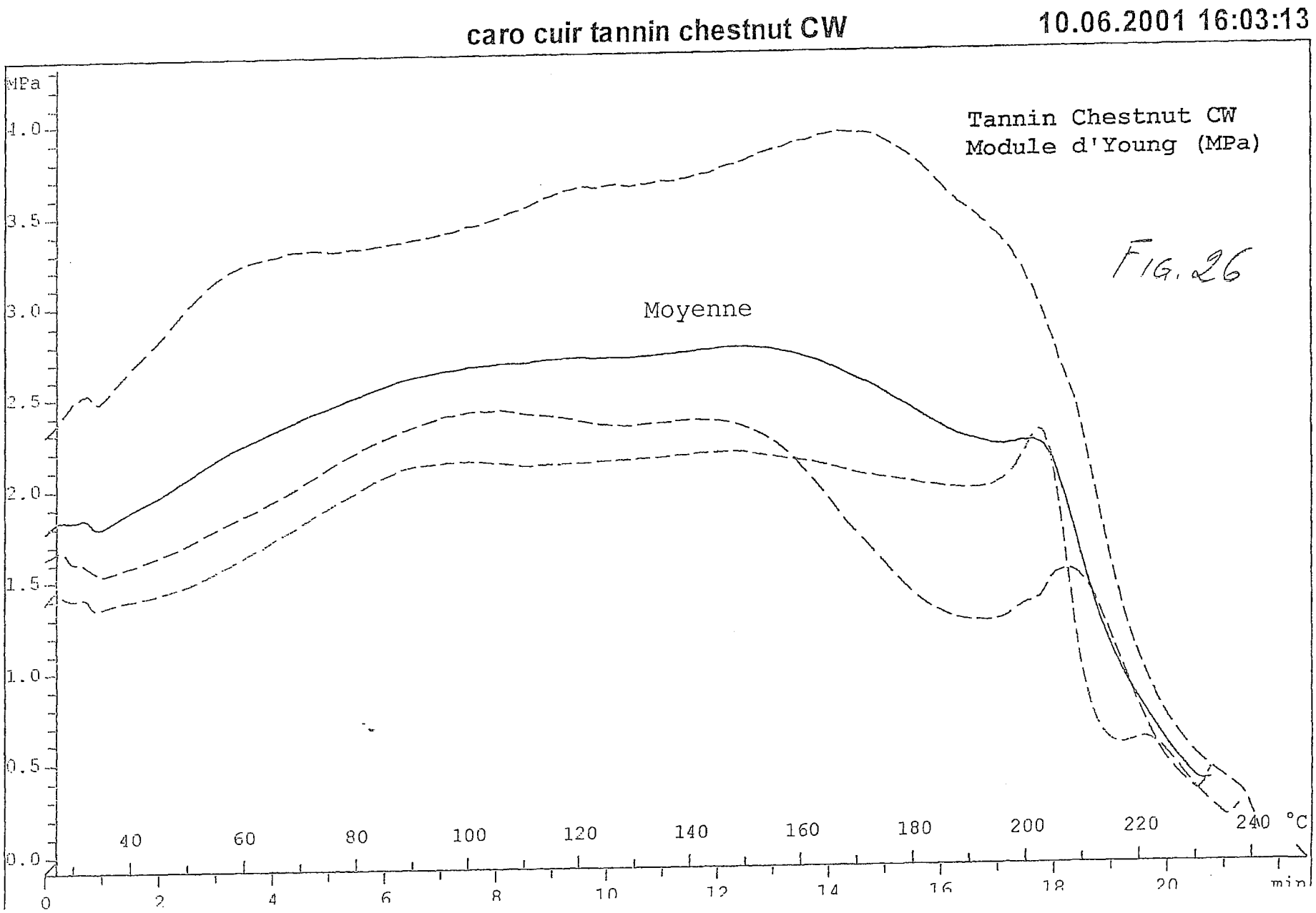

caro cuir tannin chestnut CW
10.06.2001 16:03:13
MPa
4.0
3.5
3.0
2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
Tannin Chestnut CW
Module d'Young (MPa)
Moyenne
40
60
80
100
120
140
160
180
200
220
240 °C
0
2
4
6
8
10
12
14
16
18
20
min

FIG. 26

caro cuir chestnut C 5 % AA 08.06.2001 15:23:54

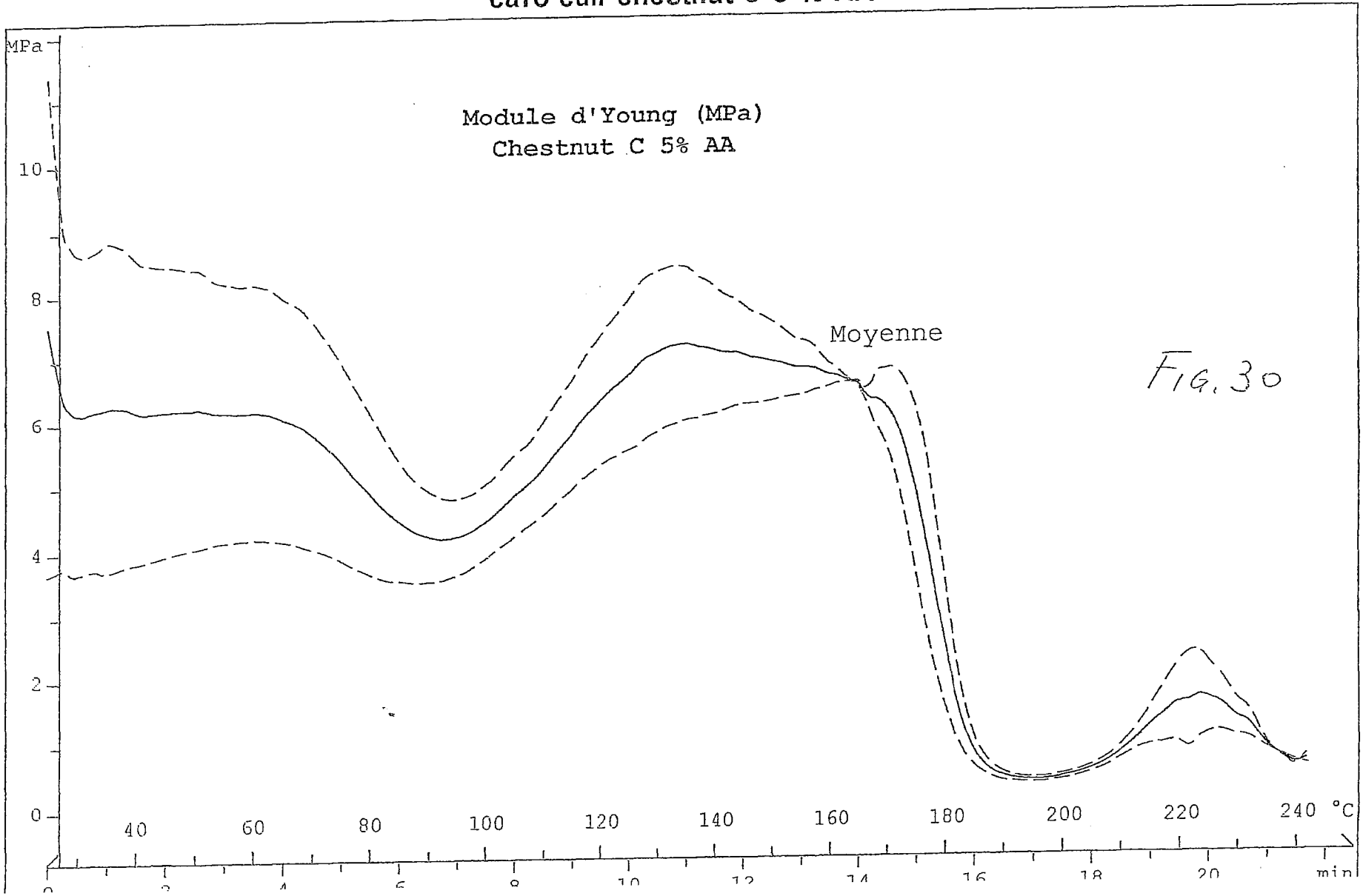


FIG. 30

caro cuir chestnut C + 15 % AA 10.06.2001 16:44:54

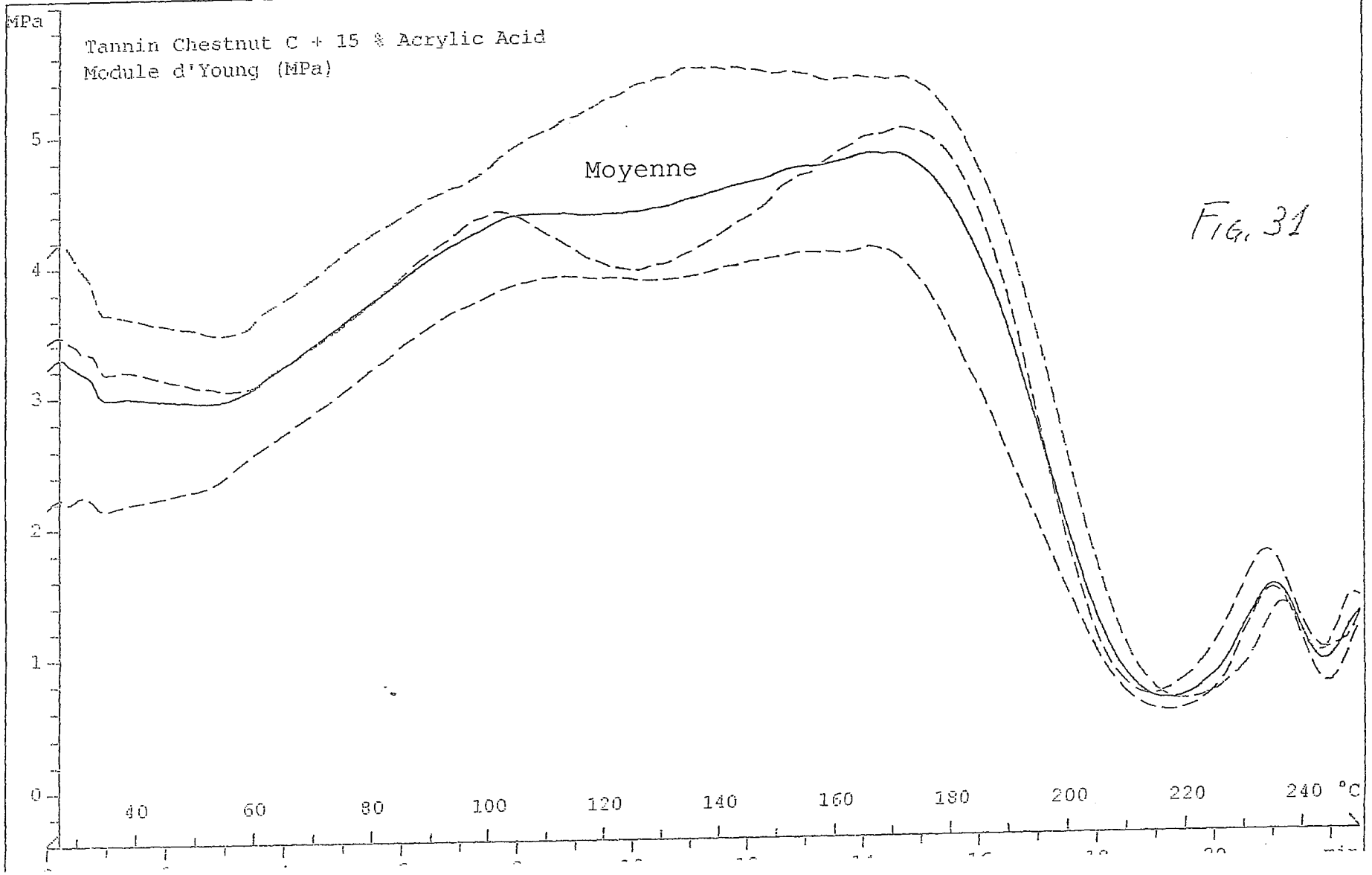


FIG. 31

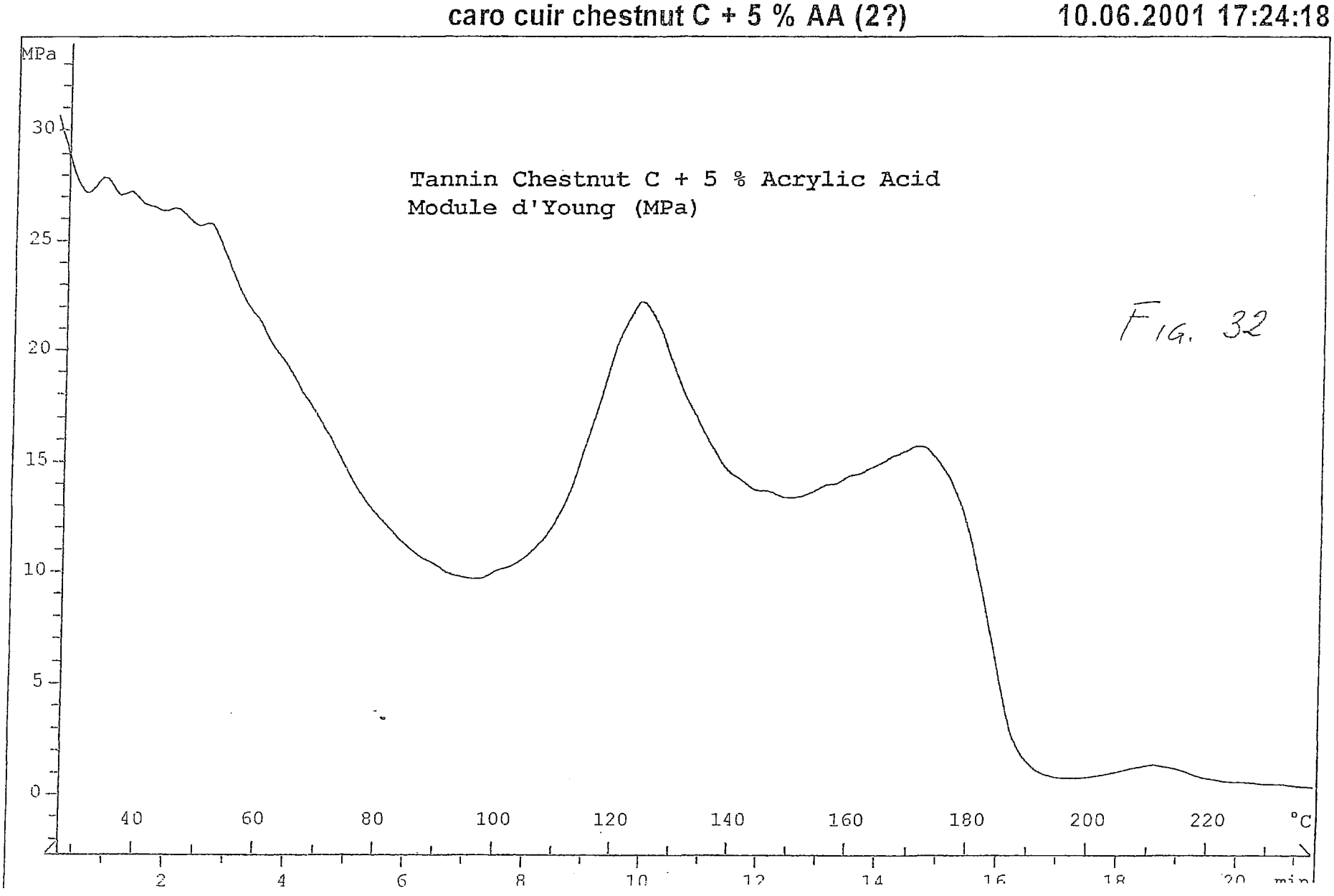

caro cuir chestnut C + 5 % AA (2?)
10.06.2001 17:24:18
MPa
30
25
20
15
10
5
0
Tannin Chestnut C + 5 % Acrylic Acid
Module d'Young (MPa)
40
60
80
100
120
140
160
180
200
220
°C
2
4
6
8
10
12
14
16
18
20
min

FIG. 32

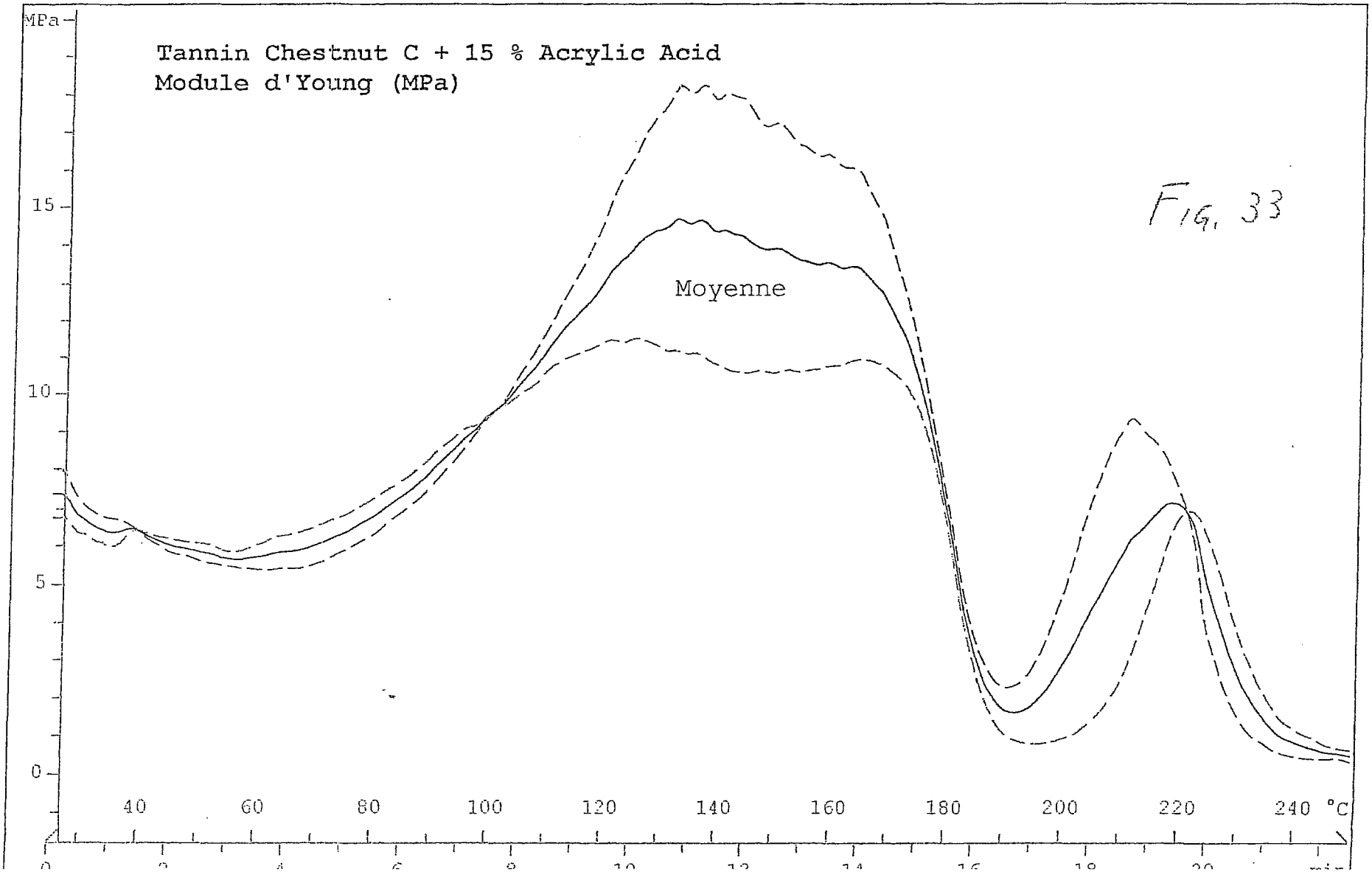

MPa
Tannin Chestnut C + 15 % Acrylic Acid
Module d'Young (MPa)
Moyenne
15
10
5
0
40
60
80
100
120
140
160
180
200
220
240 °C

Fig. 33

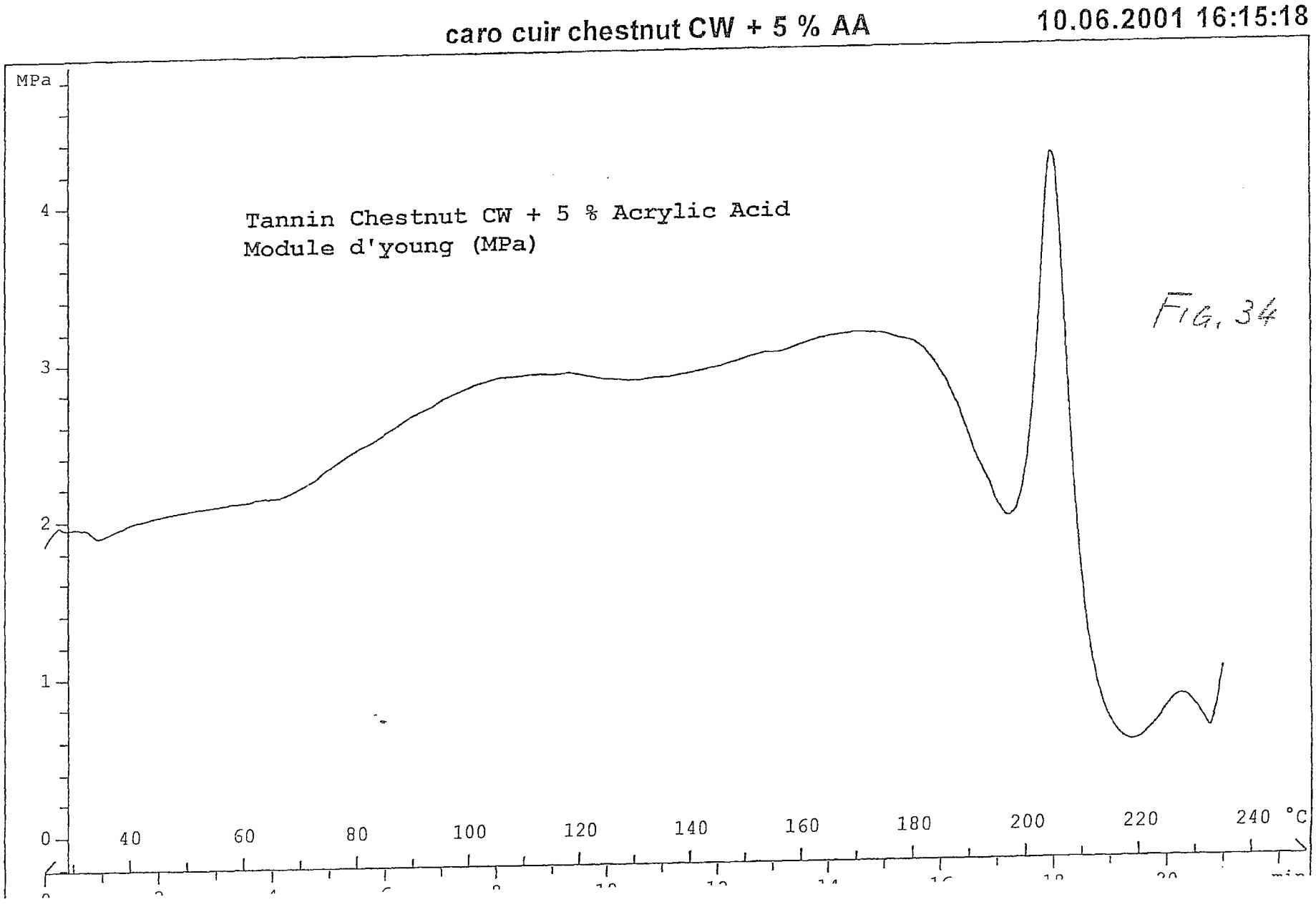

caro cuir chestnut CW + 5 % AA
10.06.2001 16:15:18
MPa
4
3
2
1
0
Tannin Chestnut CW + 5 % Acrylic Acid
Module d'young (MPa)
40
60
80
100
120
140
160
180
200
220
240 °C
min

Fig. 34

caro cuir chestnut CW 15 % AA 10.06.2001 20:50:22

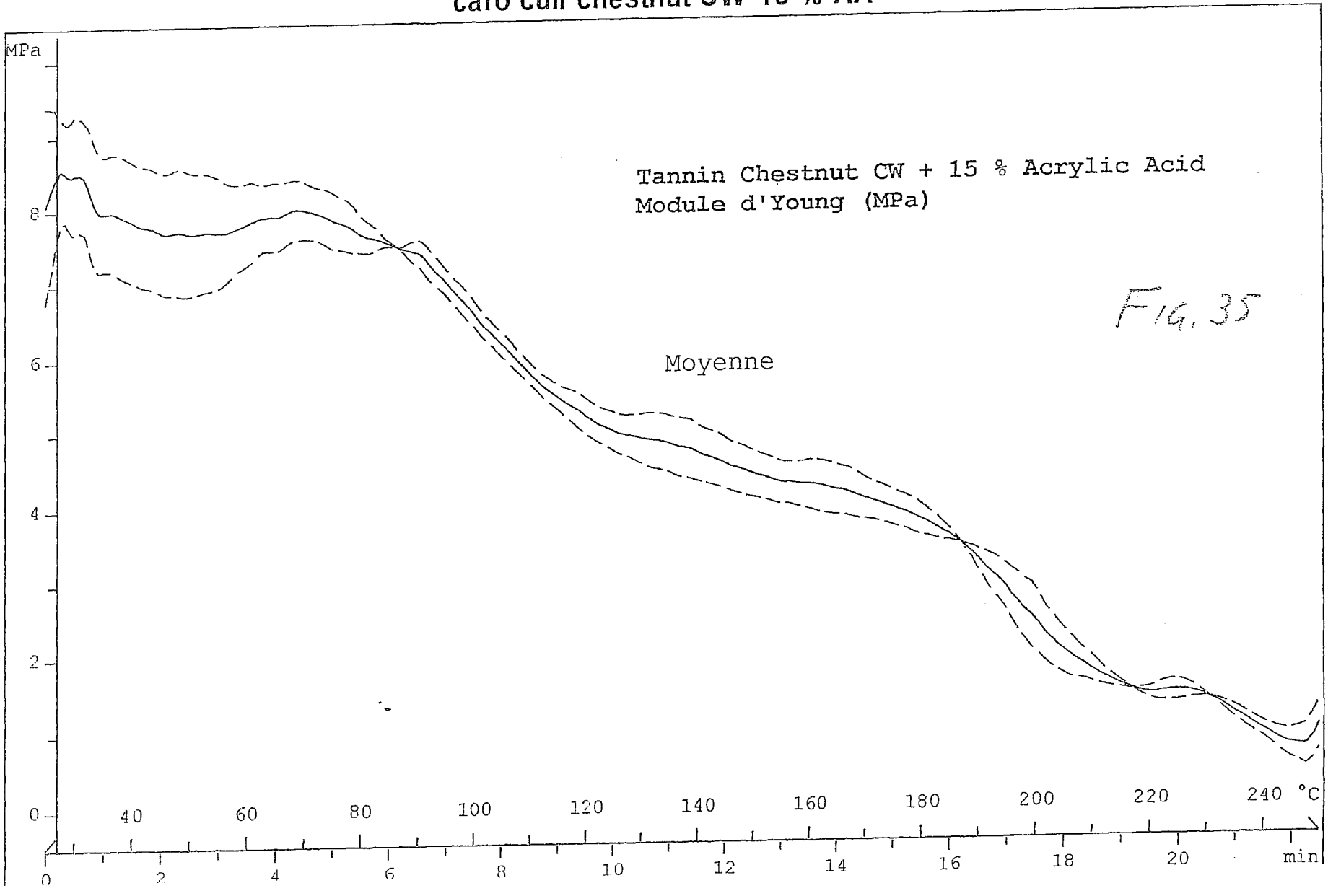


Fig. 35

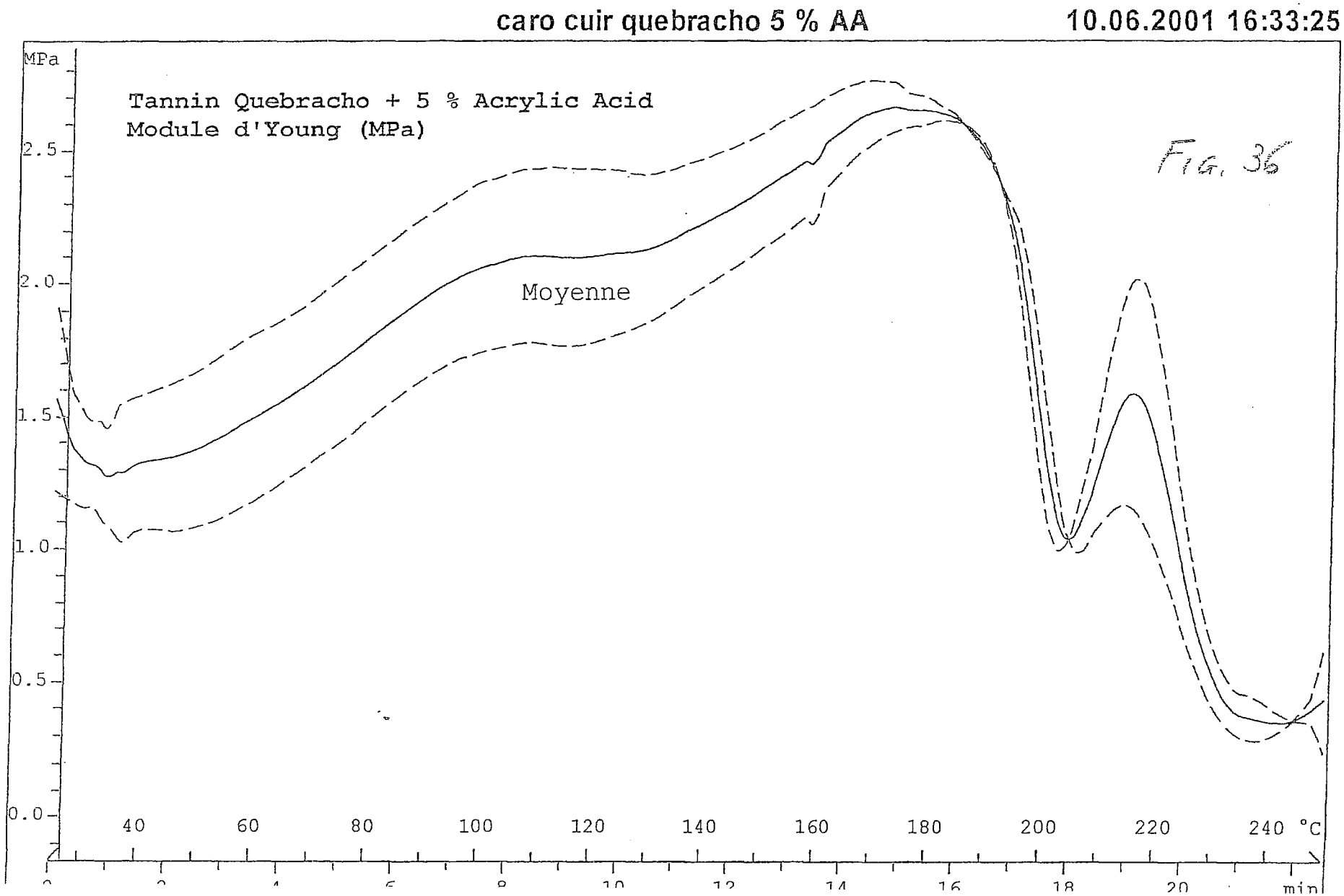
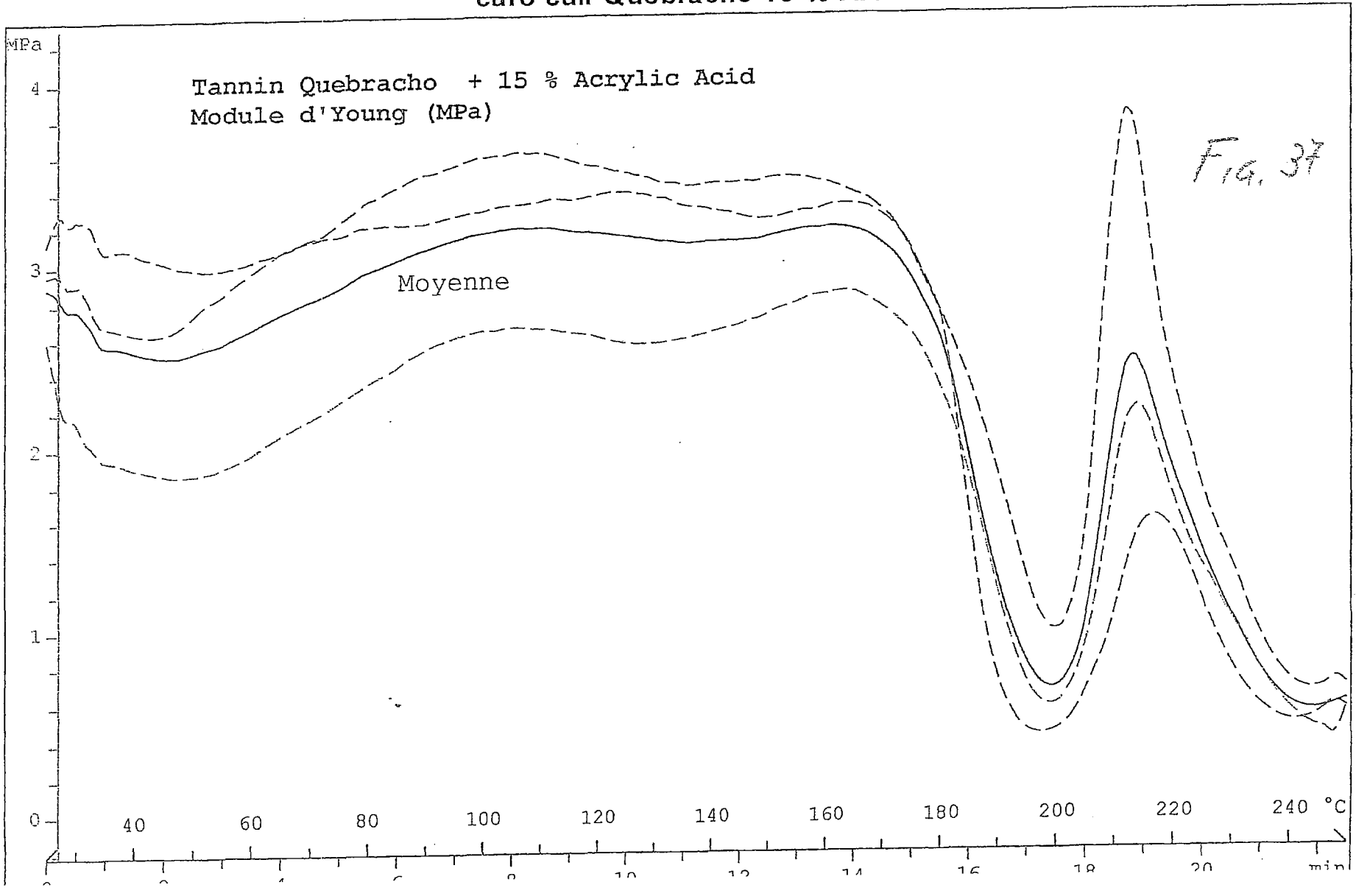

caro cuir quebracho 5 % AA
10.06.2001 16:33:25
Tannin Quebracho + 5 % Acrylic Acid
Module d'Young (MPa)
Moyenne
MPa
2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
40
60
80
100
120
140
160
180
200
220
240 °C
min

Fig. 35

caro cuir Quebracho 15 % AA 10.06.2001 16:27:20



caro cuir mimosa 5 % AA 10.06.2001 17:31:56

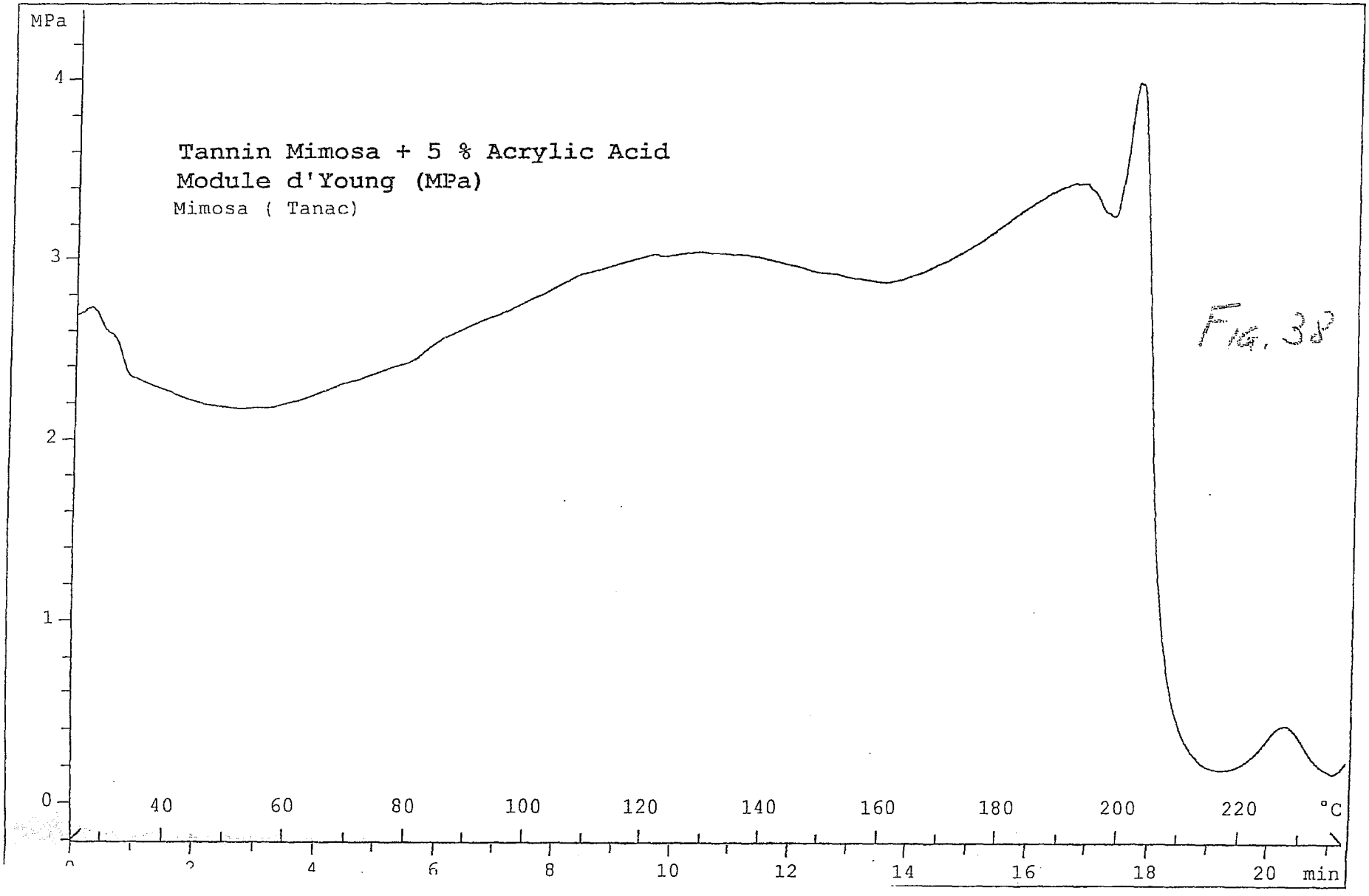
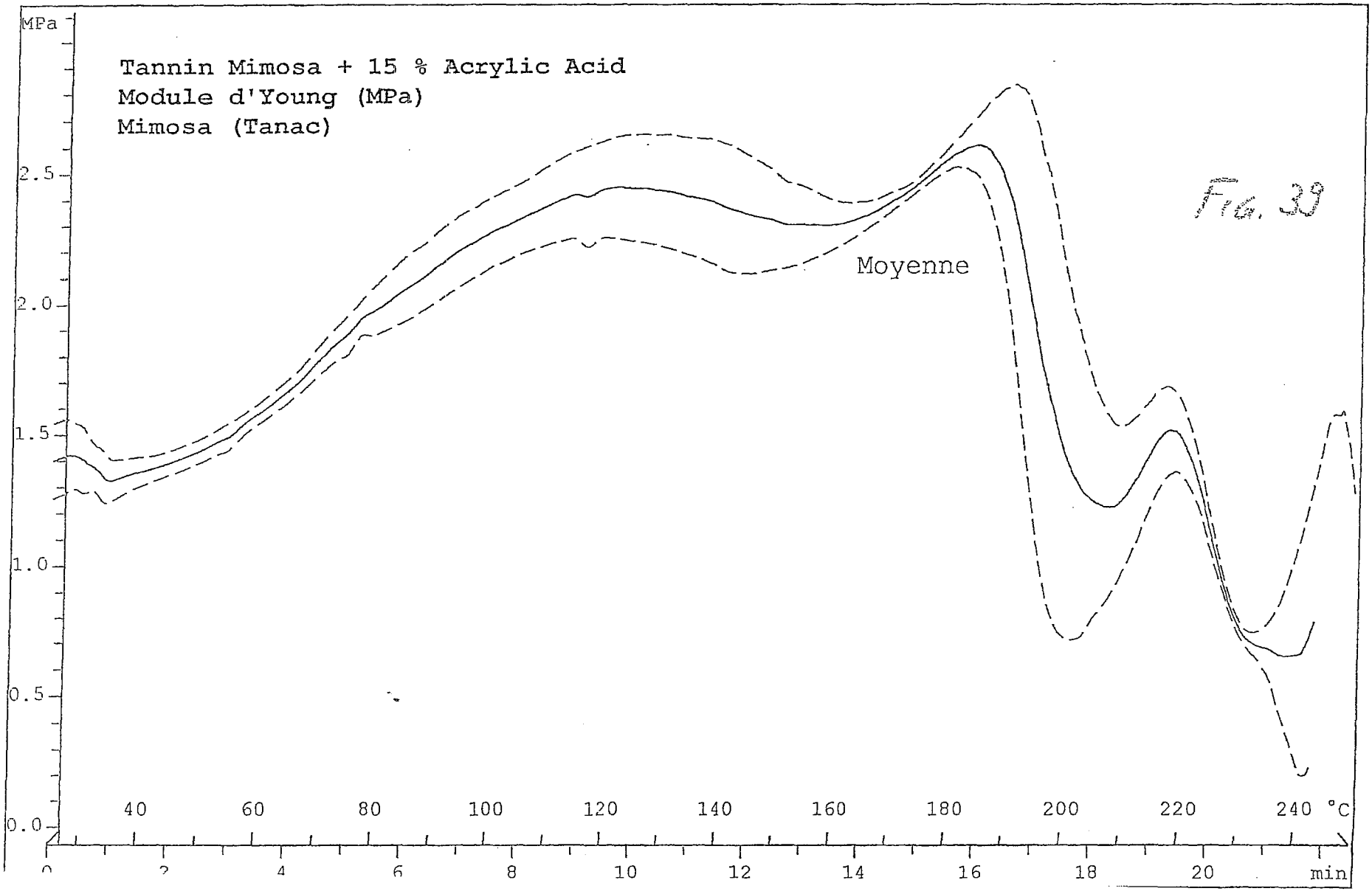


Fig. 3a

caro cuir mimosa + 15 % AA 10.06.2001 17:35:54



ANNEXE 3 H

Analyse colorimétrique des cuirs tannés par les copolymères Tannin-MUF, sélection des cuirs systématiques de 31 à 96, après 0, 24 et 72 heures d'irradation UV : paramètres C, h et L.

	irradiation 0			irradiation 24 H			irradiation 72 H		
cuir (MUF pH 5)	C	h	L	C	h	L	C	h	L
31	25,97	1,35	51,79	26,29	1,34	44,47	27,78	1,33	46,99
32	25,81	1,35	52,49	26,2	1,35	48,64	26,13	1,35	48,88
33	24,41	1,39	53,61	27,1	1,37	50,56	27,1	1,38	50,95
34	26,12	1,35	51,76	30,13	1,33	47,14	28,78	1,34	48,15
35	24,84	1,34	48,59	26,11	1,33	45,09	27,16	1,33	47,92
36	24,62	1,35	50,25	25,97	1,37	46,03	26,95	1,39	49,88
37	21,35	1,32	65,79	35,45	0,99	46,9	31,82	0,97	45,9
38	20,33	1,33	67,25	30,82	0,99	47,93	32,43	0,95	44,47
39	19,27	1,38	66,08	31,43	1,11	53,36	30,88	1,12	52,37
40	24,39	1,24	63,59	30,25	0,93	38,1	33,54	0,84	40,62
41	22,94	1,27	64,3	31,9	0,91	40,51	32,33	0,91	41,22
42	19,59	1,3	62,43	28,16	1,14	50,4	30,48	1,1	50,12
43	29,55	1,29	69,57	36,66	0,95	46,53	34,21	0,95	46,55
44	29,11	1,27	67,52	38,18	0,98	47,58	35,69	0,99	48,7
45	23,72	1,35	76,19	35,41	1,08	56,56	34,46	1,08	55,81
46	30,09	1,23	65,1	32,63	0,85	37,69	34,71	0,84	40,81
47	27,27	1,28	66,72	38,12	1,01	50,17	35,22	1,01	50,15
48	25,4	1,34	73,69	35,32	1,07	54,84	34,77	1,03	51,47
49	24,7	1,27	59,77	27,1	1,25	55,86	26,25	1,27	57,31
50	23,08	1,29	62,38	25,45	1,28	58,47	26,89	1,27	55,71
51	22,64	1,31	63,83	23,99	1,3	60,66	25,58	1,31	58,7
52	19,32	1,09	75,4	33,26	0,86	58,29	36,95	0,89	50,1
53	14,28	1,18	81,85	29,25	0,98	64,26	32,92	1,02	62,01
54	14,69	1,22	82,54	29,92	0,95	60,95	33,27	1,01	59,96
55	29,68	1,09	67,68	39,94	0,84	44,8	36,49	0,88	50,76
56	30,31	1,09	65,55	38,05	0,85	46,36	35,84	0,88	48,3
57	25,84	1,12	69	35,97	0,93	51,79	36,11	0,95	51,87
58	18,3	16,36	76,59	37,53	28,21	50,2	35,54	28,15	53,41
59	17,86	1,17	78,5	35,17	0,9	56,58	35,01	0,92	54,49
60	14,08	1,2	82,07	30,62	0,99	62,69	30,48	1,06	64,68
61	24,81	1,25	56,49	27,6	1,24	51,97	26,09	1,26	53,57
62	26,21	1,26	56,86	26,92	1,25	52,12	28,6	1,24	50,25
63	23,61	1,29	62,07	25,42	1,27	57,36	26,63	1,28	55,85
64	29,69	1,12	66,92	40,2	0,87	46,59	37,21	0,84	45,6
65	27,44	1,12	71,99	38,31	0,85	45,92	36,9	0,91	50,64
66	24,02	1,12	73,46	35,6	0,95	53,13	35,83	0,95	52,3
67	27,85	1,14	70,81	39,06	0,91	52,97	35,76	0,9	53,28
68	27,56	1,13	70,18	39,89	0,93	50,86	35,62	0,92	52,81
69	25,55	1,14	72,71	36,9	0,96	55,43	34,38	0,96	55,58
70	30,7	1,11	66,79	41,02	0,89	46,43	37,52	0,88	46,42
71	27,34	1,12	68,82	38,15	0,87	46,38	35,27	0,9	49,76
72	23,03	1,14	74,32	35,15	0,99	56,79	31,82	1	59,43
73	18,86	1,13	75,77	36,95	0,88	50,49	33,87	0,89	53,25
74	18,44	1,18	78,47	33,26	0,92	58,31	34,03	0,9	53,75
75	12,79	1,25	83,8	29,5	1	62,24	29,98	1,08	63,36
76	25,85	1,26	57,88	28,62	1,24	53,56	27,52	1,27	55,45
77	24,45	1,26	58,93	26,1	1,23	50,94	27,09	1,26	55,89
78	21,87	1,29	62,88	24,42	1,28	58,42	24,33	1,3	60,91
79	28,7	1,1	66,99	38,42	0,91	48,71	34,21	0,86	46,08
80	26,83	1,12	69,7	38,26	0,95	52,46	34,24	0,92	50,49
81	19,97	1,12	75,02	32,47	0,98	57,8	29,77	1	60,76
82	25,92	1,23	53,29	27,73	1,23	51,73	28,08	1,22	50,74
83	23,84	1,27	61,31	25,76	1,27	58,49	26,82	1,28	57,18
84	21,37	1,3	64,89	24,68	1,28	56,73	23,69	1,31	61,51
85	21,31	1	70,2	34,76	0,9	51,93	31,6	0,91	52,84
86	17,39	1,08	74,02	31,05	0,92	58,5	33,85	0,98	58,93
87	14,7	1,11	76,31	26,6	0,95	60,1	30	0,98	58,69
88	31,38	1,09	64,03	37,05	0,83	43,63	36,2	0,83	42,46
89	28,34	1,08	66,7	37,22	0,89	47,41	33,5	0,9	50,24
90	24,86	1,1	69,85	33,73	0,95	53,48	32,19	0,92	50,79
91	16,98	1,09	76,22	32,28	0,93	57,6	31,62	0,95	57,26
92	15,6	1,11	76,53	33,26	0,97	57,42	33,57	1,01	59,67
93	13,04	1,09	74,21	26,21	1	57,66	25,24	1,02	56,14
94	25,27	1,2	51,14	25,95	1,18	45,09	28,03	1,21	49,21
95	23,32	1,22	52,62	24,65	1,21	49,83	26,47	1,23	50,44
96	22,09	1,26	59,33	25,61	1,24	52,39	24,53	1,27	56,2
Mimosa alone pH 8	16,71	1	68,53	32,54	1,05	56,41	32	1,03	55,08
Quebracho alone pH 8	21,72	1,03	59,65	36,91	0,96	49,33	32,97	0,98	54,43

Table 6. Raw values of L, C and h obtained by UV irradiation of experimental Leathers

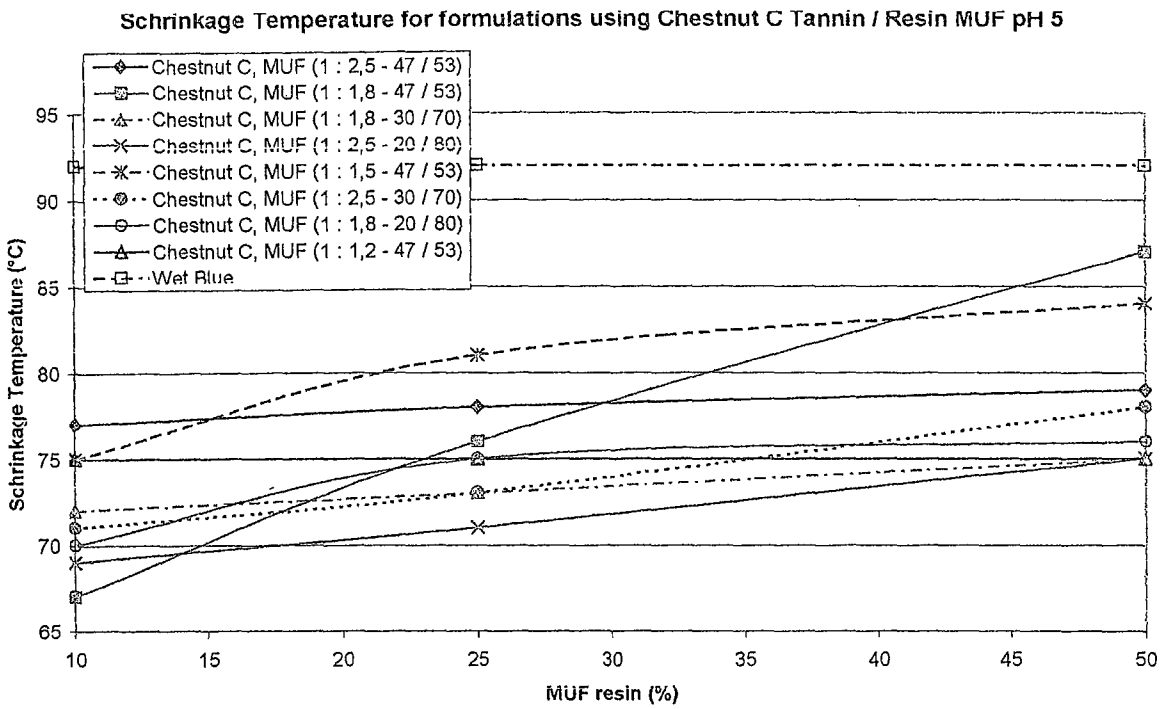
ANNEXE 3 J

Températures de rétrécissement des copolymères tannin / MUF

- Figure 11 : Représentation des températures de rétrécissement pour des cuirs tannés avec les copolymères tannin de châtaignier C / MUF à pH 5 pour différentes formulations de résines MUF

- Figure 17 : Représentation des températures de rétrécissement pour des cuirs tannés avec les copolymères tannin / MUF à pH 5 pour différentes proportions massiques tannin / MUF et différentes formulations de MUF

FIG. 11


Schrinkage Temperature for formulations using Chestnut C Tannin / Resin MUF pH 5
Chestnut C, MUF (1 : 2,5 - 47 / 53)
Chestnut C, MUF (1 : 1,8 - 47 / 53)
Chestnut C, MUF (1 : 1,8 - 30 / 70)
Chestnut C, MUF (1 : 2,5 - 20 / 80)
Chestnut C, MUF (1 : 1,5 - 47 / 53)
Chestnut C, MUF (1 : 2,5 - 30 / 70)
Chestnut C, MUF (1 : 1,8 - 20 / 80)
Chestnut C, MUF (1 : 1,2 - 47 / 53)
Wet Blue
Schrinkage Temperature (°C)
95
90
85
80
75
70
65
10
15
20
25
30
35
40
45
50
MUF resin (%)

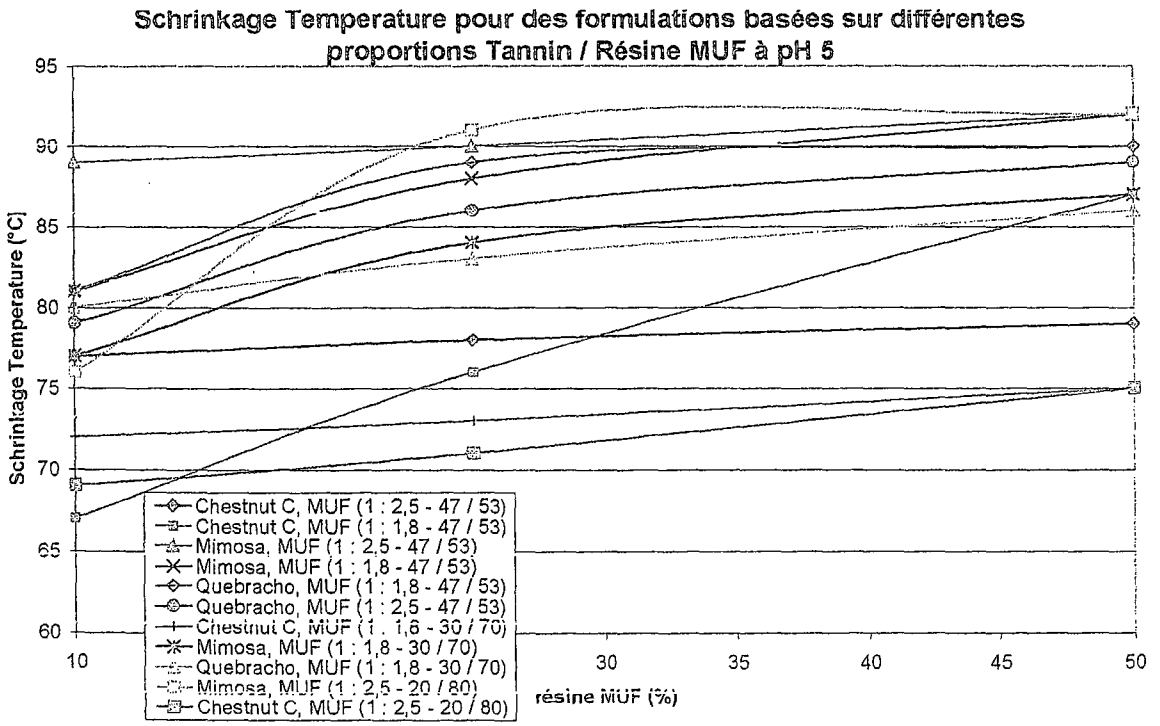

Schrinkage Temperature pour des formulations basées sur différentes proportions Tannin / Résine MUF à pH 5
Schrinkage Temperature (°C)
95
90
85
80
75
70
65
60
10
30
35
40
45
50
résine MUF (%)
Chestnut C, MUF (1 : 2,5 - 47 / 53)
Chestnut C, MUF (1 : 1,8 - 47 / 53)
Mimosa, MUF (1 : 2,5 - 47 / 53)
Mimosa, MUF (1 : 1,8 - 47 / 53)
Quebracho, MUF (1 : 1,8 - 47 / 53)
Quebracho, MUF (1 : 2,5 - 47 / 53)
Chestnut C, MUF (1 : 1,8 - 30 / 70)
Mimosa, MUF (1 : 1,8 - 30 / 70)
Quebracho, MUF (1 : 1,8 - 30 / 70)
Mimosa, MUF (1 : 2,5 - 20 / 80)
Chestnut C, MUF (1 : 2,5 - 20 / 80)

FIG. 17

ANNEXE 3 K

Temps nécessaire pour voir apparaître le pic maximum ΔL sous irradiation UV pour une sélection de cuirs tannés par les copolymères tannin / MUF : assombrissement maximum

Table 15: UV ageing kinetic experiments: values and curves in ANNEX 5:Time at which ΔL reaches its maximum value peak indicating time it takes to reach max. darkening.

cuir	ΔL time of max (minutes)			
1	26			
2	16			
3	26			
4	40			
5	48			
6	64			
7	48			
8	64			
9	48			
10	22(40)			
11	40			
12	48(74)			
13	26			
14	26			
15	26			
16	26			
17	22			
18	16			
22	48			
23	40			
24	40-48			
25	16			
26	26			
27	26			
28	48			
29	26			
30	48			
31	48			
32	24 & 48			
33	32 & 56			
34	48			
35	48			
36	56			
37	48			
38	56			
39	48			
40	72			
41	24			
42	48			
43	24			
44	24			
45	48			
46	24			
47	24			
48	32			
49	32			

50	32			
51	24			
52	32			
53	32			
54	32			
55	32			
56	24-48			
57	24			
58	32			
59	32			
60	32			
61	24			
62	32			
63	24 & 48			

ANNEXE 3 L

Modèles de corrélation entre le module d'Young obtenu en TMA et la température de rétrécissement

Multilinear Regressions on MUF- Tannin Formulations
Young Modulus, Temperature linked to Shrinkage Temperature

A : All formulations :

1°) Three temperature peaks Model :

$T_{schrinkage} = A\ T_{peak\ 1} + B\ T_{peak\ 2} + C\ T_{peak\ 3}$

A : 2.3378204 E –2 (SD : 6.108 E -2) (error 261%)
B : - 4.8953217 E –2 (SD : 7.512 E -2) (error 153 %)
C : 3.9932674 E –1 (SD : 5.595 E -2) (error 14 %)

2°) Three MOE peaks Model :

$T_{schrinkage} = A\ MOE_{peak\ 1} + B\ MOE_{peak\ 2} + C\ MOE_{peak\ 3}$

A : - 6.0422248 (SD : 4.967) (error 82 %)
B : 28.165874 (SD : 6.702) (error 24 %)
C : 35.107195 (SD : 5.601) (error 16 %)

3°) Average temperature and average MOE Model :

$T_{schrinkage} = A\ T_{average} + B\ MOE_{average}$

A : 4.2656832 E –1 (SD : 8.87 E -3) (error 2 %)
B : 6.5551107 (SD : 9.67 E -1) (error 15 %)

4°) Three temperature peaks and three MOE peaks (multiplication) Model :

$T_{schrinkage} = A\ T_{peak\ 1} * MOE_{peak\ 1} + B\ T_{peak\ 2} * MOE_{peak\ 2} + C\ T_{peak\ 3} * MOE_{peak\ 3}$

A : -1.5729580 E –2 (SD : 3.545 E –2) (error 225 %)
B : 1.9115090 E –1 (SD : 3.069 E –2) (error 16 %)
C : 1.2037171 E –1 (SD : 2.365 E –2) (error 20 %)

5°) Three temperature peaks and three MOE peaks (addition) Model :

$T_{schrinkage} = A\ T_{peak\ 1} + B\ MOE_{peak\ 1} + C\ T_{peak\ 2} + D\ MOE_{peak\ 2} + E\ T_{peak\ 3} + F\ MOE_{peak\ 3}$

A : 1.0978447 E –2 (SD : 5.396 E –2) (error 492 %)
B : 1.8003454 (SD : 1.017) (error 56 %)
C : 1.6415101 E –1 (SD : 8.490 E –2) (error 52 %)
D : 2.2751155 (SD : 1.602) (error 70 %)
E : 1.9239718 E –1 (SD : 6.805 E –2) (error 35 %)
F : 2.0029932 (SD : 1.429) (error 71 %)

B : Chestnut Tannin formulations :

1°) Three temperature peaks Model :

$T_{schrinkage} = A\ T_{peak\ 1} + B\ T_{peak\ 2} + C\ T_{peak\ 3}$

A : 7.8212096 E –2 (SD : 1.126 E -1) (error 144 %)
B : 2.1866212 E –2 (SD : 1.042 E -1) (error 477 %)
C : 2.7912325 E –1 (SD : 9.128 E -2) (error 33 %)

2°) Three MOE peaks Model :

$T_{schrinkage} = A\ MOE_{peak\ 1} + B\ MOE_{peak\ 2} + C\ MOE_{peak\ 3}$

A : - 23.45565 (SD : 11.88) (error 51 %)
B : 67.368690 (SD : 13.21) (error 20 %)
C : 15.045253 (SD : 6.165) (error 41 %)

3°) Average temperature and average MOE Model :

$T_{schrinkage} = A\ T_{average} + B\ MOE_{average}$

A : 3.9556758 E –1 (SD : 2.597 E -2) (error 7 %)
B : 6.5697588 (SD : 3.997) (error 61 %)

4°) Three temperature peaks and three MOE peaks (multiplication) Model :

$T_{schrinkage} = A\ T_{peak\ 1} * MOE_{peak\ 1} + B\ T_{peak\ 2} * MOE_{peak\ 2} + C\ T_{peak\ 3} * MOE_{peak\ 3}$

A : -2.0247257 E –1 (SD : 8.091 E –2) (error 40 %)
B : 3.8788207 E –1 (SD : 5.692 E –2) (error 15 %)
C : 4.5411004 E –2 (SD : 2.555 E –2) (error 56 %)

5°) Three temperature peaks and three MOE peaks (addition) Model :

$T_{schrinkage} = A\ T_{peak\ 1} + B\ MOE_{peak\ 1} + C\ T_{peak\ 2} + D\ MOE_{peak\ 2} + E\ T_{peak\ 3} + F\ MOE_{peak\ 3}$

A : - 7.4083756 E –3 (SD : 1.754 E –1) (error 2368 %)
B : 5.2141249 (SD : 5.490) (error 105 %)
C : 1.8882095 E –1 (SD : 1.279 E –1) (error 68 %)
D : 1.7753846 (SD : 1.014) (error 59 %)
E : 1.5057788 E –1 (SD : 1.081 E –1) (error 72 %)
F : - 4.7330631 E –1 (SD : 3.467) (error 73 %)

C : Mimosa Tannin formulations :

1°) Three temperature peaks Model :

$T_{schrinkage} = A\ T_{peak\ 1} + B\ T_{peak\ 2} + C\ T_{peak\ 3}$

A : - 5.4800144 E –2 (SD : 8.597 E -2) (error 157 %)
B : -5.8825098 E –2 (SD : 8.889 E -2) (error 151 %)
C : 4.7403541 E –1 (SD : 6.163 E -2) (error 13 %)

2°) Three MOE peaks Model :

$T_{schrinkage} = A\ MOE_{peak\ 1} + B\ MOE_{peak\ 2} + C\ MOE_{peak\ 3}$

A : 5.3030186 (SD : 9.299) (error 175 %)
B : 7.8817826 (SD : 13.97) (error 177 %)
C : 42.099345 (SD : 11.47) (error 27 %)

3°) Average temperature and average MOE Model :

$T_{schrinkage} = A\ T_{average} + B\ MOE_{average}$

A : 4.6469259 E –1 (SD : 1.467 E -2) (error 3 %)
B : 5.6507274 (SD : 1.206) (error 21 %)

4°) Three temperature peaks and three MOE peaks (multiplication) Model :

$T_{schrinkage} = A\ T_{peak\ 1} * MOE_{peak\ 1} + B\ T_{peak\ 2} * MOE_{peak\ 2} + C\ T_{peak\ 3} * MOE_{peak\ 3}$

A : 5.0739255 E –2 (SD : 6.655 E –2) (error 131 %)
B : 1.0563138 E –1 (SD : 6.889 E –2) (error 65 %)
C : 1.5800078 E –1 (SD : 5.129 E –2) (error 32 %)

5°) Three temperature peaks and three MOE peaks (addition) Model :

$T_{schrinkage} = A\ T_{peak\ 1} + B\ MOE_{peak\ 1} + C\ T_{peak\ 2} + D\ MOE_{peak\ 2} + E\ T_{peak\ 3} + F\ MOE_{peak\ 3}$

A : - 5.4931023 E –2 (SD : 8.204 E –2) (error 149 %)
B : 1.7596485 E -1 (SD : 1.206) (error 685 %)
C : 1.1266897 E –1 (SD : 1.075 E –1) (error 95.4 %)
D : 2.9438315 (SD : 2.045) (error 69 %)
E : 3.0217462 E –1 (SD : 8.094 E –2) (error 27 %)
F : 1.5732115 (SD : 2.078) (error 132 %)

D : Quebracho Tannin formulations :

1°) Three temperature peaks Model :

$T_{schrinkage} = A\ T_{peak\ 1} + B\ T_{peak\ 2} + C\ T_{peak\ 3}$

A : - 3.6185443 E –3 (SD : 7.245 E -2) (error 2002 %)
B : -1.0077601 E –1 (SD : 1.208 E -1) (error 120 %)
C : 4.6634274 E –1 (SD : 9.528 E -2) (error 20 %)

2°) Three MOE peaks Model :

$T_{schrinkage} = A\ MOE_{peak\ 1} + B\ MOE_{peak\ 2} + C\ MOE_{peak\ 3}$

A : - 11.644423 (SD : 8.713) (error 75 %)
B : 35.350031 (SD : 9.437) (error 27 %)
C : 31.888020 (SD : 9.893) (error 31 %)

3°) Average temperature and average MOE Model :

$T_{schrinkage} = A\ T_{average} + B\ MOE_{average}$

A : 4.2960623 E –1 (SD : 1.229 E -2) (error 3 %)
B : 6.3182619 (SD : 1.483) (error 23 %)

4°) Three temperature peaks and three MOE peaks (multiplication) Model :

$T_{schrinkage} = A\ T_{peak\ 1} * MOE_{peak\ 1} + B\ T_{peak\ 2} * MOE_{peak\ 2} + C\ T_{peak\ 3} * MOE_{peak\ 3}$

A : -5.5327182 E –2 (SD : 6.071 E –2) (error 110 %)
B : 2.1692119 E –1 (SD : 4.076 E –2) (error 19 %)
C : 1.0987583 E –1 (SD : 4.045 E –2) (error 37 %)

5°) Three temperature peaks and three MOE peaks (addition) Model :

$T_{schrinkage} = A\ T_{peak\ 1} + B\ MOE_{peak\ 1} + C\ T_{peak\ 2} + D\ MOE_{peak\ 2} + E\ T_{peak\ 3} + F\ MOE_{peak\ 3}$

A : 4.0061722 E –2 (SD : 6.516 E –2) (error 163 %)
B : 9.2729766 E -2 (SD : 1.628) (error 1756 %)
C : 1.9822279 E –2 (SD : 2.026 E –1) (error 1022 %)
D : 1.8609325 (SD : 2.086) (error 112 %)
E : 3.0801309 E –1 (SD : 1.799 E –1) (error 58 %)
F : 4.6194612 (SD : 1.836) (error 40 %)

ANNEXE 3 M

Modèles de corrélation entre la courbe de déflection obtenue en TMA et la température de rétrécissement

Multilinear Regressions on MUF- Tannin Formulations
Deflection (T1, T2, Tr) linked to shrinkage temperature

A : All formulations :

1°) Three temperature peaks Model :

$T_{schrinkage} = A\,T_1 + B\,T_2 + C\,T_r$

A : 4.0553696 E –1 (SD : 2.109 E -1) (error : 52 %)
B : 3.7234504 E –2 (SD : 1.358 E -1) (error 365 %)
C : -2.6378480 E –2 (SD : 2.283 E -1) (error 865 %)

2°) Two temperature peaks Model :

$T_{schrinkage} = A\,T_1 + B\,T_2$

A : 3.8823586 E -1 (SD : 1.323 E -1) (error 34 %)
B : 2.7664548 E -2 (SD : 1.149 E -1) (error 415 %)

B : Chestnut Tannin formulations :

1°) Three temperature peaks Model :

$T_{schrinkage} = A\,T_1 + B\,T_2 + C\,T_r$

A : 1.0948605 (SD : 3.06 E -1) (error 279 %)
B : -1.7162467 E –1 (SD : 1.378 E -1) (error 80 %)
C : -4.7636363 E –1 (SD : 3.218 E -1) (error 68 %)

2°) Two temperature peaks Model :

$T_{schrinkage} = A\,T_1 + B\,T_2$

A : 7.1417269 E -1 (SD : 1.611 E -1) (error 23 %)
B : -2.8326360 E -1 (SD : 1.384 E -1) (error 49 %)

C : Mimosa Tannin formulations :

1°) Three temperature peaks Model :

$T_{schrinkage} = A\,T_1 + B\,T_2 + C\,T_r$

A : 3.1931617 E -1 (SD : 3.06 E -1) (error 96 %)
B : 4.0947707 E –1 (SD : 2.167 E -1) (error 53 %)
C : -3.1666395 E –1 (SD : 3.657 E -1) (error 115 %)

2°) Two temperature peaks Model :

$T_{schrinkage} = A\ T_1 + B\ T_2$

A : 1.1833452 E -1 (SD : 1.953 E -1) (error 165 %)
B : 2.8872474 E -1 (SD : 1.714 E -1) (error 59 %)

D : Quebracho Tannin formulations :

1°) Three temperature peaks Model :

$T_{schrinkage} = A\ T_1 + B\ T_2 + C\ T_r$

A : -6.1688766 E -2 (SD : 1.833 E -1) (error 297 %)
B : 4.1864367 E –1 (SD : 1.526 E -1) (error 36 %)
C : 7.6957431 E –1 (SD : 2.114 E -1) (error 27 %)

2°) Two temperature peaks Model :

$T_{schrinkage} = A\ T_1 + B\ T_2$

A : -5.7187953 E -2 (SD : 1.353 E -1) (error 237 %)
B : 4.2194037 E -1 (SD : 1.177 E -1) (error 28 %)

ANNEXE 3 N

Etude de vieillissement à la lumière d'échantillons de cuir tanné à l'aide de tannin de quebracho

Préoxydation du tannin de quebracho par différents agents et différents pourcentages et températures

TEST DE RESISTANCE A LA LUMIERE



ECHANTILLON 5
Contrôle



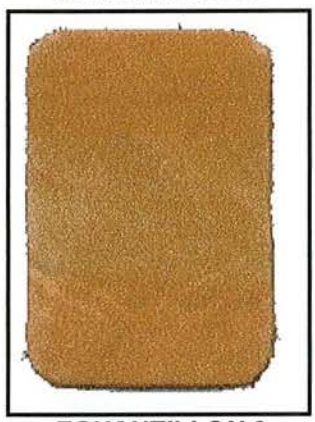
ECHANTILLON 6



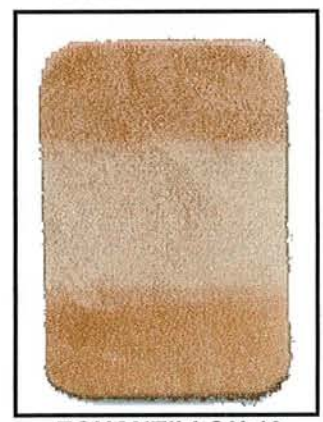
ECHANTILLON 7



ECHANTILLON 8



ECHANTILLON 9



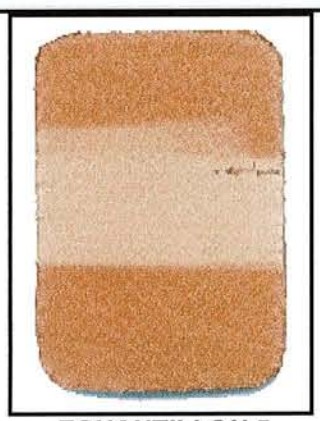
ECHANTILLON 10



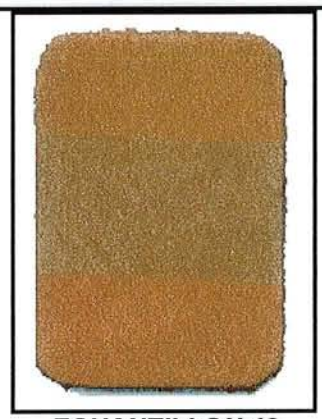
ECHANTILLON 11

Influence du pH de la solution de préoxydation du quebracho

TEST DE RESISTANCE A LA LUMIERE



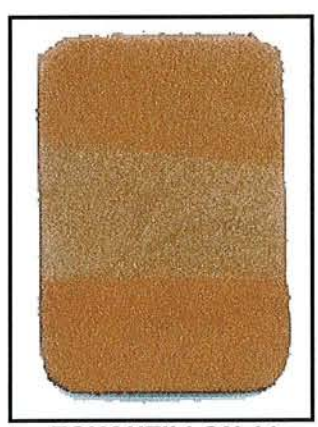
ECHANTILLON 5
Contrôle



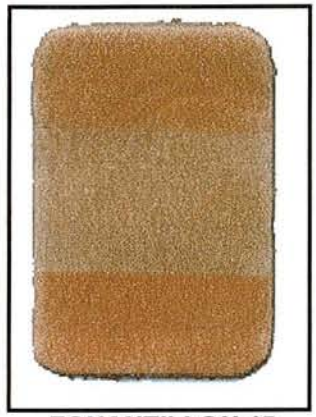
ECHANTILLON 12



ECHANTILLON 13



ECHANTILLON 14



ECHANTILLON 15



ECHANTILLON 16

FINITION DES CUIR TANNES AU QUEBRACHO PREOXYDE

METHODE 1

TEST DE RESISTANCE A LA LUMIERE



ECHANTILLON 1



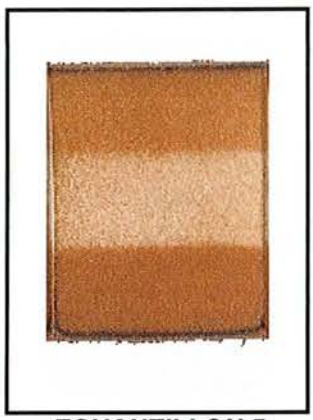
ECHANTILLON 2



ECHANTILLON 3



ECHANTILLON 4



ECHANTILLON 5



ECHANTILLON 6



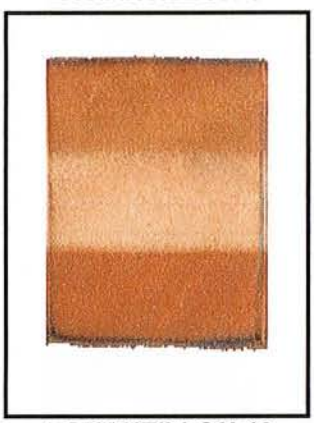
ECHANTILLON 7



ECHANTILLON 8



ECHANTILLON 9



ECHANTILLON 10



ECHANTILLON 11

FINITION DES CUIR TANNES AU QUEBRACHO PREOXYDE

METHODE 2

TEST DE RESISTANCE A LA LUMIERE



ECHANTILLON 1



ECHANTILLON 2

Echantillon
non tanné

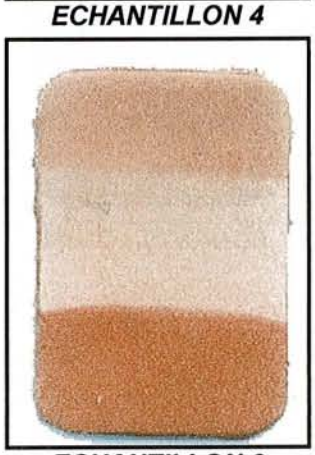
ECHANTILLON 3



ECHANTILLON 4



ECHANTILLON 5



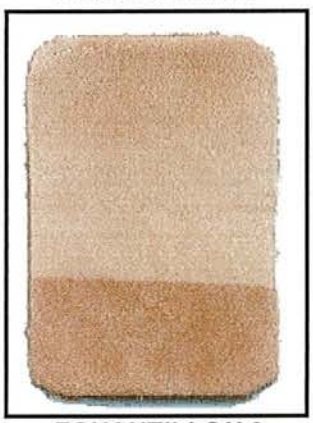
ECHANTILLON 6



ECHANTILLON 7



ECHANTILLON 8



ECHANTILLON 9



ECHANTILLON 10



ECHANTILLON 11



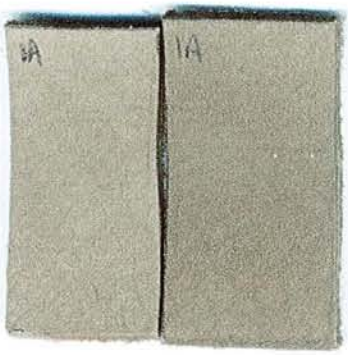
ECHANTILLON 12

ANNEXE 3 P

Changement de couleur sous influence thermique des cuirs issus des essais industriels tannés par deux méthodes et étude du vieillissement à la lumière

Changement de couleur sous influence thermique

Méthode 1



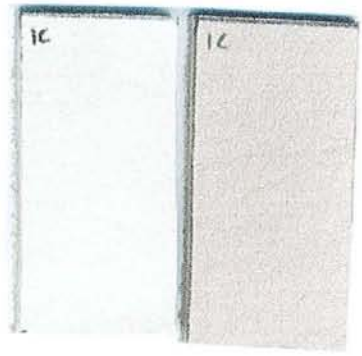
Avant Après

Châtaignier C



Avant Après

Quebracho préoxydé



Avant Après

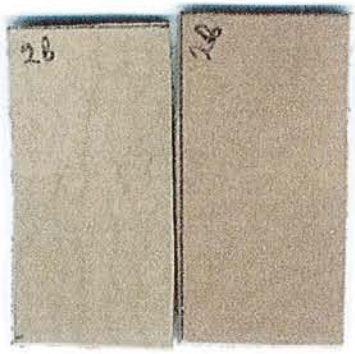
Mimosa

Méthode 2



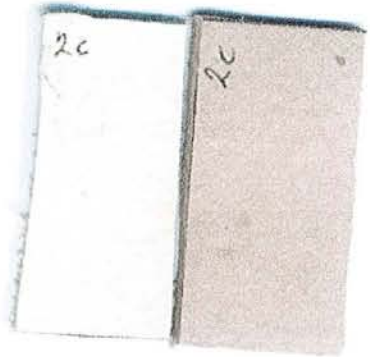
Avant Après

Châtaignier C



Avant Après

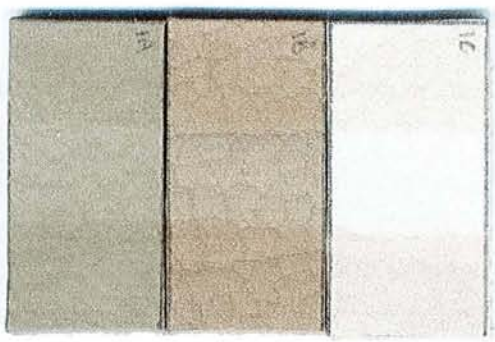
Quebracho préoxydé



Avant Après

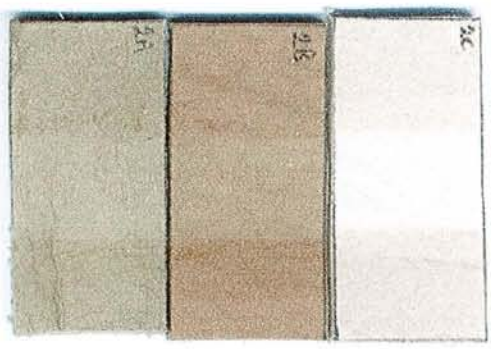
Mimosa

Vieillissement à la lumière



Châtaignier C Préox. Que Mimosa

Méthode 1



Châtaignier C Préox. Que Mimosa

Méthode 2

PUBLICATIONS PRODUITES EN RAPPORT A LA THESE

Publications produites en rapport à la thèse

C. Simon et A. Pizzi : *Lightfast and high shrinkage temperature leather by veg tannins / new MUF resins tannin.* The Journal of American Leather Chemists Association (JALCA), accepted and in press, 2002.

C. Simon et A. Pizzi, : *Tannins / MUF resins substitution of chrome in leather and its characterization by Thermomechanical Analysis*, Part I. J. Appl. Polymer. Sci., accepted and in press, 2002.

A. Pizzi, C. Simon, B. George, D. Perrin, M.-C. Triboulot : *Correlation of the antioxidant characteristics of tannin polymers alone and in situ, with leather light stability.* J. Appl. Polymer. Sci., submitted.

B. George, A. Pizzi, C. Simon, M.-C. Triboulot : *Leather light stability / tannins antioxidant characteristics for leather made with veg tannins / MUF resins.* The Journal of American Leather Chemists Association (JALCA), submitted.

C. Simon, A. Pizzi, B. George, M.-L. Antoine *: Balancing of properties of veg tan / MUF leathers by mixed chestnut / condensed tannins*, The Journal of American Leather Chemists Association (JALCA), Note, submitted.

Mademoiselle SIMON Caroline

DOCTORAT de l'UNIVERSITE HENRI POINCARE, NANCY-1

en SCIENCES et TECHNOLOGIES INDUSTRIELLES

VU, APPROUVE ET PERMIS D'IMPRIMER

n° 752

Nancy, le 4 décembre 2002

Le Président de l'Université

Cl. BURLET

UNIVERSITÉ HENRI POINCARÉ, NANCY 1 * LE PRESIDENT

3C-F9

UNIVERSITÉ HENRI POINCARÉ · NANCY 1

24-30, rue Lionnois B.P. 60120 54003 Nancy cedex - Tél. 03 83 68 20 00 - Fax 03 83 68 21 00

Adresse électronique : _____ @uhp-nancy.fr

Résumé

L'objectif de ce travail est de mettre au point de nouveaux agents de tannage, respectueux de l'environnement, en substitution partielle voire totale des sels de chrome pour le tannage du cuir. Pour formuler ces nouveaux agents de tannage, des copolymères de tannins et de déchets lignocellulosiques ont été associés à des matériaux synthétiques.
Les matériaux synthétiques utilisés sont de deux types, constituant les deux voies de recherche principales de ce travail :

Dans un premier temps, l'utilisation de l'acide acrylique copolymérisé avec les matériaux naturels a conduit à des résultats relativement satisfaisants dans le cas de retannage de peaux déjà prétannées au chrome (peaux de type wet blue). Toutefois, ces systèmes ne sont en aucun cas applicables pour un tannage direct des peaux simplement salées.

Dans la deuxième partie du travail, des substitutions partielles et totales des sels de chrome par utilisation de tannins végétaux corréagis avec des résines MUF complètement nouvelles pour le traitement du cuir, bien plus avancées en termes de technologie et de performance et bien moins chères que les résines MUF actuellement disponibles sur le marché du tannage du cuir se sont avérées très positives. Cette solution est possible et réalisable à la fois dans le cas d'un tannage direct ou d'un retannage sur peau déjà prétannée au chrome. Les résultats sont tout à fait comparables à ceux obtenus dans le cas du cuir traité au chrome que ce soit en termes de vieillissement et stabilité de la couleur à la lumière ou de température de rétrécissement du cuir.

Enfin, de nouveaux systèmes d'analyse des cuirs produits ont été développés et comparés aux systèmes d'analyses classiques de l'industrie du cuir. Ainsi les cinétiques déterminées par Résonance Paramagnétique Electronique (RPE), et les études de vieillissement sous irradiation ultraviolette ont fourni des résultats qu'il a été possible de corréler avec ceux obtenus par les méthodes industrielles classiques de vieillissement à la lumière.
De même, l'Analyse ThermoMécanique (TMA) effectuée en traction sur des échantillons de cuir s'est révélée être une méthode puissante dont les résultats ont été corrélés par l'intermédiaire de différents modèles mathématiques avec la température de rétrécissement classique. Cette méthode, menée pour la première fois sur des échantillons de cuir, a également permis de mieux comprendre certains mécanismes réactionnels au niveau moléculaire jusqu'alors inexpliqués qui se développent sous influence thermique.

Ces résultats ont finalement permis d'isoler les formulations les plus performantes qui ont été testées dans des dispositifs industriels de tannage. Les premiers essais sont concluants et doivent être complétés par la mise en place d'un mode opératoire révisé adapté à l'outil industriel de production.

Mots Clés :

Cuir, tannage, retannage, copolymères, agents de tannage, substitution des sels de chrome, tannins végétaux, acide acrylique, colle, résine, Mélamine Urée Formaldéhyde, MUF, C^{13} RMN, MALDI TOF, RPE, colorimétrie, UV, TMA, traction, température de rétrécissement.