

# Le cuir : chimie, mécanique et sensualité

## Le chrome et ses complexes pour le tannage des peaux

Éric Degache et Anne-Laure Hans

**Résumé** Le cuir est un matériau noble issu de la transformation chimique et mécanique de la peau animale. La transformation d'un organe aussi complexe, opérée dans les tanneries, fait appel à des réactions chimiques et physico-chimiques nombreuses dont les mécanismes ne sont pas complètement connus. Le procédé de tannage le plus répandu actuellement utilise des sels de chrome trivalent sous forme de sulfate basique. Cet élément forme facilement des complexes et c'est par des liaisons de coordination qu'il se fixe sur le collagène, principale protéine de la peau, pour le stabiliser. On obtient un intermédiaire de fabrication d'une grande souplesse d'utilisation que l'on peut orienter vers tous les types de cuirs. Les tentatives pour substituer le chrome par des composés organiques sont freinées par leur manque de polyvalence.

**Mots-clés** Cuir, tannage, formulation, complexes, sulfate de chrome trivalent, glutaraldéhyde, tanins synthétiques, tanins végétaux.

**Abstract** **The leather, chemical and mechanical treatments to bring sensuality**  
Leather is a noble material created by chemical and mechanical treatment of animal skins. The transformation of such a complex organ is performed in tanneries, using numerous chemical and physicochemical reactions whose mechanisms are not completely understood. Currently, the most commonly used tanning process uses trivalent chromium salts in basic sulfate form. This element easily forms complexes and fixes onto collagen, the main skin protein, by coordination bonds, thus stabilizing it. The intermediate material obtained has a wide range of applications and can be oriented toward all kinds of leather uses. Attempts to substitute the chromium with organic compounds have been slowed down by their lack of polyvalence.

**Keywords** **Leather, tanning, formulation, complexes, chromium(III)sulfate, glutaraldehyde, synthetic tanning agent, vegetable tanning agent.**

T rès tôt, les Hommes ont été tentés d'utiliser les dépouilles d'animaux abattus comme vêtements ou éléments de construction. Mais ils se sont heurtés à la putrescibilité de ce matériau contenant plus de 50 % d'eau. Pour le conserver, le génie de l'empirisme a poussé nos lointains ancêtres à utiliser le séchage et le fumage qui ne fournissaient qu'un matériau partiellement stabilisé et manquant de souplesse.

Le tannage, et donc le cuir, apparaît à la fin du néolithique avec l'utilisation de l'alun (sulfate double d'aluminium et de potassium) ou de copeaux végétaux concentrés en tanins. Jusqu'au XIX<sup>e</sup> siècle, le tannage est le fait d'artisans dispersés sur tout le territoire au plus près des lieux d'abattage puisque les peaux brutes ne se conservent pas. Ces artisans se font une solide réputation d'empeteurs publics, d'autant plus qu'ils ont la mauvaise habitude de récupérer les excréments canins riches en éléments réducteurs pour l'épilage et l'assouplissement du cuir.

L'ère industrielle révolutionne cet artisanat. D'abord le tannage qui était statique en cuve devient dynamique et beaucoup plus rapide avec l'apparition du foulon (gros cylindre horizontal tournant sur son axe) (figure 1). C'est aussi le moment où le développement de la chimie

commence à expliquer les réactions mises en jeu dans la fabrication du cuir [1].

La mise au point industrielle du tannage au sulfate de chrome trivalent dans les années 1880 par l'Allemand



Figure 1 - Foulons de tannage (©Tannerie Bultonic à Ponte Egola, Italie).

### La structure de la peau et le collagène [a-b]

La peau se divise en deux parties principales :

- l'épiderme et les productions épidermiques (poils, plumes, écailles) constitués de kératine ;
- le derme dont les constituants sont nombreux. La plupart seront éliminés avant le tannage pour isoler la structure fibreuse du collagène. Plus on se rapproche de la surface extérieure de la peau, plus les fibres sont fines. La « fleur » offre donc ainsi un aspect lisse, tandis que la chair montre des fibres grossières (voir figure A).

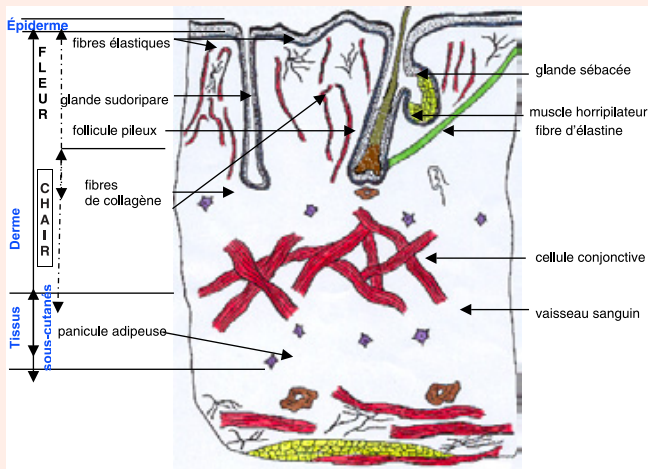


Figure A - Coupe schématique d'une peau de bovin (source CTC).

La structure de la peau varie d'une espèce animale à l'autre (figure B). Les reptiles et les poissons possèdent des structures bien différentes du schéma de la figure A. C'est la surface du derme qui permet de distinguer les espèces. Les mammifères et les oiseaux se distinguent par la grosseur, l'orientation et la profondeur de l'implantation des poils ou des plumes. Les poissons et les reptiles se distinguent par la forme de leurs écailles et leurs finesses.

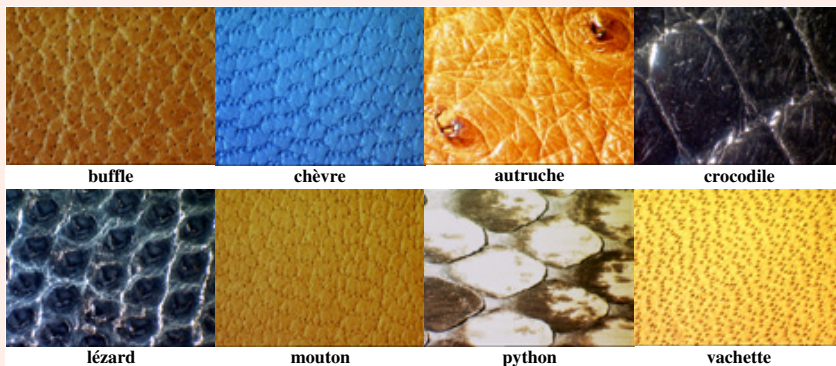
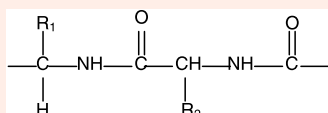


Figure B - Différents grains de peaux (©CTC).

#### Le collagène

C'est la protéine la plus importante de la peau. Les fibres de collagène, qui se décomposent structurellement en fibrilles et en microfibrilles, sont des enchaînements d'acides aminés reliés par des liaisons peptidiques (NH-CO) (figure C).



R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> sont les radicaux, c'est-à-dire les chaînes latérales provenant des acides aminés constituant la protéine.

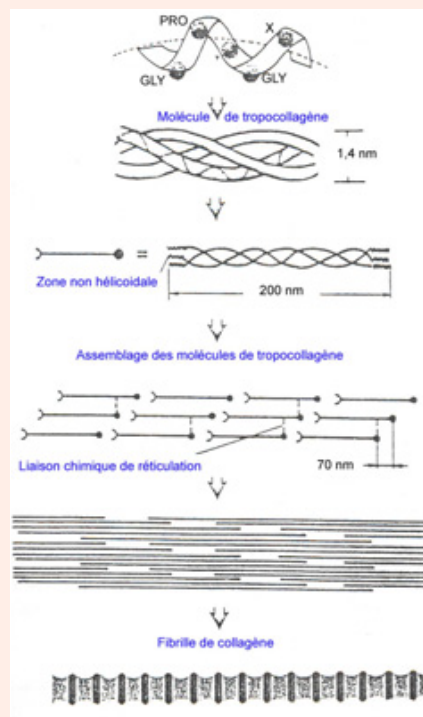
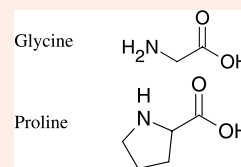


Figure C - Les différents niveaux structuraux d'une fibre de collagène [c].

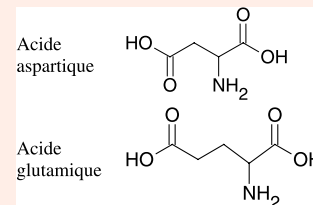
L'enchaînement des 1 052 acides aminés d'une chaîne de collagène est particulier. La glycine, qui revient tous les trois acides aminés, et une proportion importante d'hydroxyproline favorisent la structure hélicoïdale. En pratique, la molécule de collagène est constituée de trois chaînes hélicoïdales qui s'organisent en une triple hélice sur la plus grande partie de leur longueur, en laissant libres les extrémités de quelques dizaines d'acides aminés. Sur la longueur de la triple hélice, il y a des régions acides et basiques, la charge superficielle se répète selon une période D de 234 radicaux,

soit un quart de la partie organisée en triple hélice. Les molécules de collagène se lient avec un décalage correspondant à la période D pour constituer des microfibrilles (d'une largeur de cinq molécules).

- Acides aminés importants pour la structure du collagène :



- Acides aminés importants pour le tannage au chrome :



#### Références

- [a] Jullien I., Prévot J., Gavend G., *La peau, matière première brute de la tannerie-mégisserie*, Ouvrage CTC, 1975.  
 [b] Jullien I., Gavend G., *Le cuir : origine et fabrication*, Ouvrage CTC, 1998.  
 [c] Stryer L., *La biochimie*, Édition Médecine-Sciences, Flammarion, 1992.

Tableau I - Les principales espèces alimentant le marché mondial du cuir.

(a) Source FAO 2003 et UNEP 2000 ; NC : non connu.

Espèces	Quantités annuelles tannées (m <sup>2</sup> ) <sup>(a)</sup>	Utilisations
<b>Bovins</b>		
veau	1 milliard	dessus de chaussure, maroquinerie, vêtements en faible proportion
vachette		semelles et dessus de chaussures, maroquinerie, ameublement sellerie automobile
buffle		ameublement, chaussures, maroquinerie
<b>Ovins</b>		
mouton, agneau	360 millions	principalement vêtements, ganterie, chaussures
<b>Caprins</b>		
chèvre, chevreau	160 millions	dessus de chaussures, doublures
<b>Porcins</b>		
	NC	doublures et dessus de chaussures, vêtements
<b>Peaux exotiques</b>		
	1 318 000 peaux de crocodiles	dessus de chaussures, maroquinerie

Schultz permet l'essor d'une industrie jugée stratégique dans toute la première moitié du XX<sup>e</sup> siècle. Les tanneries, indispensables à l'équipement des armées, sont des sites protégés. Ainsi, à la fin des années 1930, on déménage en hâte la plus grosse tannerie française, qui employait alors plusieurs milliers de personnes, de Strasbourg vers la Bretagne pour l'éloigner de la portée des canons allemands. Dans la deuxième moitié du XX<sup>e</sup> siècle, les militaires se tournent davantage vers le nucléaire et l'électronique de pointe ; l'industrie du cuir profite de l'apparition des polymères synthétiques pour développer les techniques de finissage. Elle peut alors suivre la mode et fournir des cuirs d'aspects de plus en plus variés : naturel, ciré ou moderne avec des reflets irisés, métallisés ou nacrés. La variété des aspects vient aussi du tannage des peaux de nouvelles espèces. Si les mammifères élevés pour le lait ou la boucherie sont les espèces dont la peau est majoritairement tannée, se développe aussi le tannage de reptiles, oiseaux et poissons (tableau I).

L'industrie du cuir est liée à celle de la viande. La matière première est limitée. Néanmoins, la surface de cuir produite chaque année est en croissance constante au niveau mondial. En effet, l'amélioration de la collecte des peaux partout dans le monde permet d'augmenter le gisement de peaux brutes disponibles.

### Le traitement de la peau pour conduire au cuir

La grande majorité des peaux utilisées dans l'industrie du cuir provient d'abattoirs où elles sont salées rapidement après la dépouille pour assurer leur conservation temporaire jusqu'au tannage. La peau est un organe complexe, d'épaisseur et de texture variables. Contenant une grande proportion d'eau, elle est extrêmement sensible à la putréfaction. Le travail du

tanneur consiste à gommer les différences de structure pour fournir un matériau homogène et stabilisé. La première partie des traitements imposés à la peau a pour but d'isoler la structure collagénique fibreuse en éliminant les autres constituants. Les fibres sont ensuite tannées pour être transformées en cuir qui recevra différentes opérations dépendant de l'utilisation finale du matériau. Le tableau II donne un procédé standard de fabrication à partir de peaux brutes de bovins salées.

La **trempe** élimine le sel de conservation et les composés hydrosolubles du milieu interfibrillaire. Le **pelain** effectué en milieu basique et réducteur dissout les kératines des poils et de l'épiderme. Le milieu basique provoque un gonflement important de la peau. Il dégrade très fortement le milieu interfibrillaire et attaque partiellement le collagène lui-même. Par cette opération, on peut influencer sur la souplesse du cuir en faisant varier les paramètres de durée, de pH et de température. Si la durée classique du pelain est de 10 à 20 heures, une fabrication de cuir pour ganterie peut comporter un pelain de plusieurs jours. L'**écharnage** élimine mécaniquement les

Tableau II - Tannage et teinture.

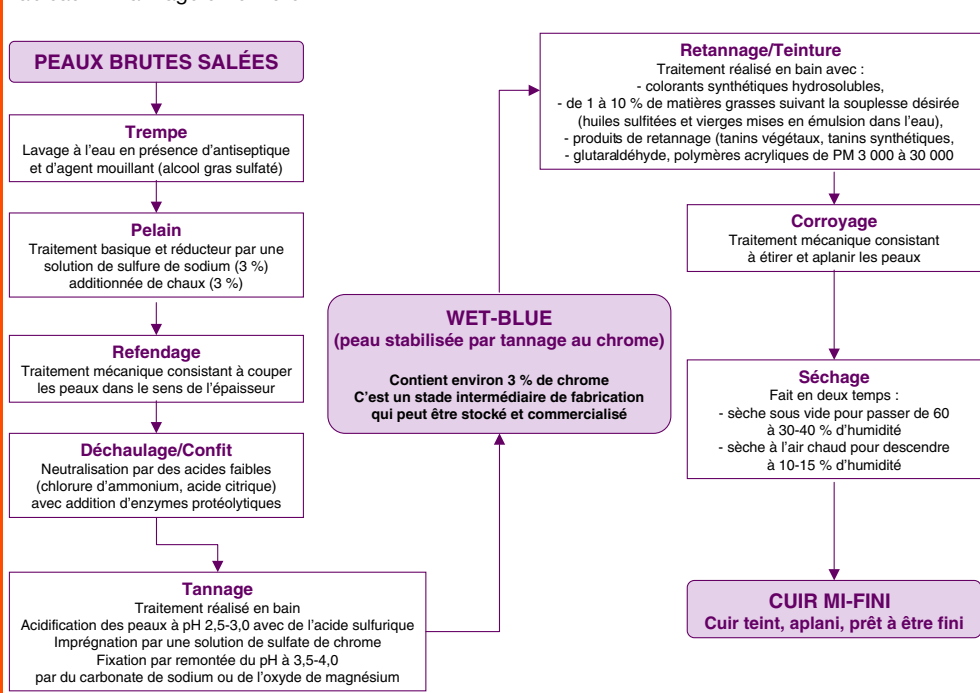




Figure 2 - Stockage de peaux brutes salées (©Tanneries du Puy).

tissus musculaires et adipeux qui subsistent sur le côté chair. La peau est ensuite **déchaulée** (c'est-à-dire neutralisée) par des acides faibles, puis le **confit enzymatique** (traitement de la peau par des enzymes protéolytiques) élimine les résidus de kératine et de protéines non fibreuses que le dégonflement de la peau libère. On a ainsi isolé les fibres de collagène qui sont prêtes à être tannées.

Pour le tannage au chrome, le pH de la peau est abaissé à 2,5 puis la peau est imprégnée d'une solution de sulfate basique de chrome trivalent. Lorsque la concentration en chrome est homogène dans toute l'épaisseur de la peau, le pH est remonté à 3,5-4,0, condition la plus favorable à la création des complexes chrome/collagène. Après le tannage, le cuir est stabilisé. Il peut être trié en différents choix, transporté et stocké sans risque de dégradation.

A ce stade, les peaux de bovins sont généralement sciées dans l'épaisseur. On obtient donc environ deux fois la surface de la peau d'origine. La partie extérieure est appelée **fleur**, elle a une surface lisse où apparaissent les follicules

pileux vidés de leurs poils. La partie intérieure aux fibres grossières est appelée **croûte** et a une valeur commerciale moindre.

Après le tannage, le cuir subit une dernière opération en bain pour lui donner couleur et souplesse. On ajoute dans le bain des colorants et des matières grasses nécessaires à la lubrification des fibres de collagène tannées. Ce traitement est aussi l'occasion de faire le **retannage** qui consiste à « remplir » le cuir par l'adjonction de produits de natures chimiques très diverses comme les tanins végétaux, certains polymères acryliques, l'amidon de céréale, des polycondensats urée/formol... Ces produits viennent reconstituer le milieu interfibrillaire ; ils se fixent aux fibres par des liaisons faibles ou par simple adsorption. Pour les cuirs lavables qui sont de plus en plus demandés par le marché de la chaussure, les produits de retannage doivent être fixés plus solidement aux fibres. On utilise alors des polymères acryliques sur lesquels sont greffés les produits à incorporer au cuir. Si le polymère acrylique a des fonctions carboxyliques libres, il forme des liaisons de coordination stables avec le chrome du cuir tanné et on améliore beaucoup la fixation du produit de retannage greffé sur le polymère acrylique.

Après le retannage, le cuir est **corroyé** (mis à plat et séché). Il reçoit alors le **finissage**, c'est-à-dire qu'il est recouvert d'apprêts en surface pour ajuster sa couleur, son brillant et son toucher définitifs, couvrir en partie ses défauts naturels (rides, cicatrices, attaques parasitaires...), et lui apporter des résistances à l'abrasion ou à l'eau.

La palette des produits utilisés pour le finissage est extrêmement étendue, suivant les caractéristiques organoleptiques<sup>(1)</sup> souhaitées. On y trouve des éléments colorés (pigments ou colorants métallifères), des liants naturels (caséine ou albumine) ou synthétiques (principalement polyuréthanes polyacrylates ou polybutadiènes), des charges minérales, des cires naturelles ou synthétiques (cire d'abeille, de carnoba<sup>(2)</sup>, paraffines de points de fusion allant de 40 à 120 °C...), des adjuvants spécifiques pour ajuster les propriétés de surface. Le toucher est réglé notamment par des amides ou des esters gras, la déperlance et la résistance aux

frottements par des polymères fluorés ou des silicones. Le finissage est appliqué en trois couches (*tableau III*). D'une façon générale, les cuirs dont la surface a peu de défauts auront un finissage léger et transparent, simplement coloré pour mettre en valeur le grain de la fleur. On parle alors de cuir **pleine fleur aniline**. Les cuirs ayant plus d'anomalies auront un finissage opaque et pigmenté. Dans le cas de cuirs de mauvais choix, on peut poncer la fleur. On fabriquera alors un cuir **fleur corrigée** avec un finissage plus épais que pour la pleine fleur.

### Le chrome, élément essentiel du tannage [1]

Le tannage stabilise les fibres de collagène en augmentant le nombre de liaisons intermoléculaires. Outre la résistance aux dégradations enzymatiques que l'on obtient, la principale caractéristique du tannage est l'augmentation de la stabilité hydrothermale de la peau. On mesure l'efficacité d'un tannage en

Tableau III - Finissage du cuir.

Les liants les plus utilisés sont des polyacrylates (PA) et des polyuréthanes (PU). Pour les PA, leur température de transition vitreuse Tg est proche de la température ambiante et leur monomère est un ester de l'acide acrylique. Les PU ont comme matières premières des diisocyanates aromatiques et des polyols pour les liants souples, et des diisocyanates aliphatiques et des polyesters pour les liants les plus durs et résistants.

Type d'application	But	Composants principaux et proportions indicatives
<b>Préfond d'accrochage</b>	accrochage sur le cuir éliminer la porosité de la surface	dispersion aqueuse de : 20 % de liants très souples PA 1 à 2 % de charges (silice, talc...) 2 % de cires de paraffine 1 à 4 % de pigments
<b>Fond</b>	uniformiser la surface en couleur et en brillant	dispersion aqueuse de : 20 à 30 % de liants souples PU, PA 2 à 5 % de pigments (minéraux, TiO <sub>2</sub> , oxydes de fer... ou organiques) 2 à 5 % de colorants synthétiques hydrosolubles 1 à 5 % de plastifiants 1 à 2 % de charges
<b>Fixation</b>	fixer le finissage	dispersion aqueuse de : 20 à 30 % de liants PU 2 à 3 % de réticulant (polyisocyanate) 1 à 2 % de colorants synthétiques hydrosolubles agents de toucher (esters gras, amides gras...) impermeabilisant (silicone, polymères fluorés)



Figure 3 - Wet-blue (©Vallero International).



Figure 4 : Wet-blue en cours de mûrissement (©Tanneries du Puy).

déterminant la température de rétraction de la peau. La structure collagénique native se dénature à moins de 60 °C. A cette température, le collagène perd sa structure organisée pour se gélatiniser. Il perd donc toutes les propriétés mécaniques intéressant l'utilisateur de cuir. Pour sa part, le cuir tanné au chrome résiste à 100 °C.

Lors du tannage, le chrome établit des liaisons de coordination avec les radicaux contenant la fonction carboxylique ionisée sur la molécule de collagène. Elles proviennent des acides aspartique et glutamique dont les pKa sont très proches de 4. La réactivité du collagène dans la réaction de tannage au chrome est donc croissante entre pH 2 où la forme acide est très majoritaire et pH 6 où pratiquement tous les radicaux sont ionisés. Parallèlement, la composition d'une solution de sulfate de chrome varie selon le pH comme on peut le voir sur le *tableau IV*. A pH 2, l'ion chrome trivalent est majoritaire, puis entre pH 2 et pH 4, la taille des espèces contenant du chrome augmente. Les ions hydroxyle, dont la concentration croît, forment de plus en plus de liaisons de coordination avec le chrome, et des ions complexes contenant plusieurs ions chrome trivalent apparaissent. A pH 4,2, les complexes polynucléaires formés d'ions chrome(III) et d'ions hydroxyle ne sont plus stables et l'hydroxyde de chrome précipite. En fait, le chrome précipite sous forme d'oxyde hydraté très difficile à redissoudre, même si l'on abaisse de nouveau le pH. Il est primordial de ne pas provoquer cette précipitation irréversible autour des fibres de cuir, sous peine de provoquer des taches bien caractéristiques appelées « taches de chrome ». L'intervalle entre pH 2,0 et 4,0 est très important pour le tanneur qui doit tenir compte de la réactivité du chrome sur le substrat collagénique, mais aussi de sa diffusion dans toute l'épaisseur de la peau (*tableau IV*). Le tannage au chrome débute ainsi par une

imprégnation des peaux par la solution de sulfate de chrome à pH 2,0-2,5 puis se termine par une **basification** (augmentation de la basicité des ions chrome) en accroissant le pH du milieu jusqu'à 3,5-4,0.

Comme on le voit sur le *tableau IV*, toutes les fonctions carboxyliques du collagène ne sont pas ionisées au pH de fin de tannage. Elles ne peuvent donc pas toutes établir des liaisons avec le chrome. La réaction de tannage n'est ainsi pas complète, à peine 50 % des radicaux aspartiques et glutamiques réagissent. Néanmoins, des pontages mettant en jeu deux ou trois atomes de chrome se forment entre les chaînes protéiniques (*figure 5*).

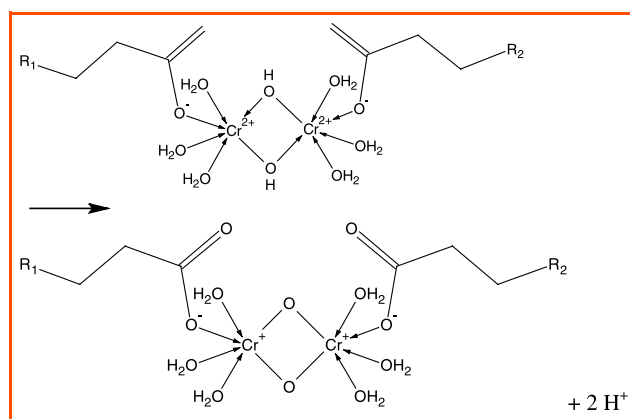


Figure 5.

La formation de ponts Cr-O-Cr entre les chaînes peptidiques à l'intérieur et à l'extérieur de la triple hélice a été établie. Les atomes de chrome fixés sur les chaînes

Tableau IV - 2,0-4,0 : l'intervalle de pH clé du tannage au chrome.					
Forme empirique moyenne	$Cr^{3+} \leftrightarrow [Cr(OH)]^{2+} \leftrightarrow [Cr(OH)_{1,5}]^{1,5+} \leftrightarrow [Cr(OH)_2]^+ \rightarrow Cr(OH)_3 \downarrow$				
pH du milieu	2,0	2,8	3,5	4,0	4,2
Basicité moyenne de l'ion contenant le chrome (%)	0	33	50	67	100
Nombre moyen d'atomes de Cr par complexe ionique	1	2 à 3	± 3	> 3	précipitation
Diffusivité des ions métalliques	forte			faible	nulle
Ionisation des radicaux aspartiques et glutamiques de collagène (%)	1			50	
Réactivité chrome/collagène	faible		forte	très forte	nulle

peptidiques n'établissent pas tous ce type de réticulation. L'environnement des radicaux carboxyliques influe sur la solidité et le type de liaison (covalente ou de coordination). Leur thermodynamique est encore le sujet de recherches. Si les réactions entre le chrome et le collagène sont statistiquement contrôlées, on comprend que des variations de conditions opératoires, notamment lors des étapes qui préparent le collagène pour le tannage, ont une influence importante dans les caractéristiques du cuir. Les tanneurs ont ainsi coutume de dire que deux cuirs fabriqués selon le même mode opératoire mais dans deux tanneries différentes ne sont jamais identiques ! Bien que tous les mécanismes de la réaction du tannage au chrome ne soient pas complètement connus, il est de loin le système le plus utilisé pour sa robustesse et le large éventail des utilisations de cuir qu'il peut satisfaire. Cependant, sous la pression de l'industrie automobile qui souhaite avoir des produits 100 % recyclables (sans cendres contenant un métal lors du démantèlement d'un véhicule), les recherches sont toujours actives pour trouver des alternatives au chrome.

## Les alternatives au chrome

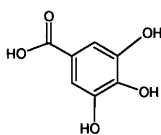
### Les tanins végétaux [2-3]

Ces composés organiques sont très répandus dans les écorces, les fruits, les feuilles, les racines et les bois de certains végétaux. Ce sont des composés polyphénoliques, divisés en deux grands groupes :

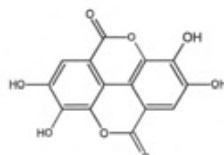
- Les tanins hydrolysables appelés aussi les tanins pyrogalliques

Ces tanins s'hydrolysent en donnant des polyoses et de l'acide, comme présenté sur la figure 6.

Autres modèles de tanins hydrolysables :



acide gallique



acide ellagique

Les sucres jouent un rôle de remplissage entre les fibres de collagène et l'acide gallique établit des liaisons entre les chaînes peptidiques. On les trouve surtout dans le bois de châtaignier, les gousses de tara<sup>(3)</sup>, ainsi que dans les feuilles de sumac<sup>(4)</sup>.

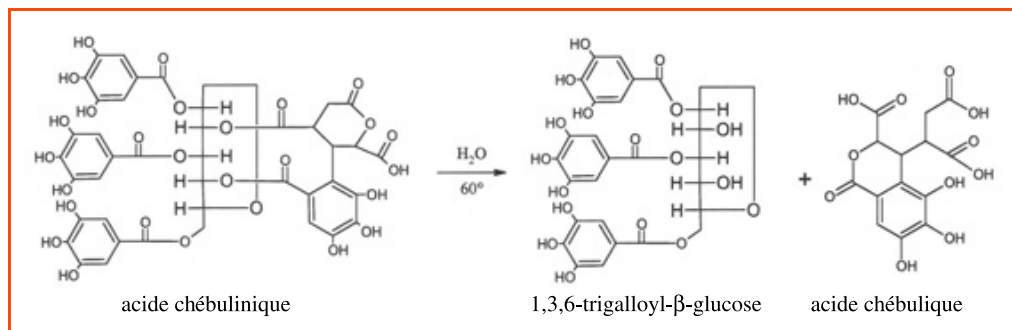
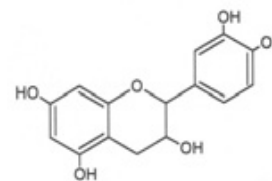


Figure 6.

- Les tanins condensés appelés aussi tanins catéchiques

Contrairement aux précédents tanins, ils ne sont pas décomposables par hydrolyse :



catéchine

Les principales sources actuellement utilisées sont le gambier<sup>(5)</sup>, le mimosa et le quebracho<sup>(6)</sup>. Ces tanins végétaux se fixent sur le collagène par des liaisons hydrogène qui sont moins stables que les liaisons mises en jeu dans le tannage au chrome. Les cuirs tannés par des extraits végétaux sont donc moins résistants à la chaleur et leur rétraction survient vers 90 °C. Les tanins végétaux étaient utilisés très majoritairement avant le chrome, ils subsistent dans diverses fabrications pour la sellerie, pour certains articles de maroquinerie et notamment pour les semelles de chaussures où ils sont irremplaçables. Les quantités nécessaires pour le tannage sont bien supérieures au système chrome.

Une amélioration notable de la résistance thermique du cuir tanné aux extraits végétaux peut être obtenue par un post-traitement avec du sulfate d'aluminium. Le mécanisme de son action n'est pas clairement établi, mais ce sel métallique stabilise la réticulation et l'on obtient avec cette synergie de produits des températures de rétraction supérieures à 100 °C. Ce système de tannage est actuellement utilisé industriellement pour les peaux de moutons mais il ne permet que difficilement de fabriquer des peaux très souples.

### Les tanins de synthèse

- Les tanins synthétiques aromatiques

Ce sont des polyphénols issus de la condensation de composés aromatiques avec le formaldéhyde. Avec les groupements aminés du collagène, ils forment des liaisons ioniques et des liaisons hydrogène. Ils sont plus ou moins solubles et plus ou moins réactifs en fonction du nombre de groupements -SO<sub>3</sub>H et -OH qu'ils contiennent. Chimiquement proches des tanins végétaux, ils donnent cependant un cuir moins « rempli ».

- Le glutaraldéhyde modifié

Le tannage au glutaraldéhyde résulte de la réaction avec les groupes amino (NH<sub>2</sub>) de la chaîne de collagène (radicaux lysine et arginine). Les liaisons établies sont des liaisons fortes (covalentes). Elles sont irréversibles dans les conditions normales d'utilisation du cuir (figure 7).

La molécule de glutaraldéhyde est très réactive et si on l'emploie non modifiée, on a du mal à la faire diffuser dans le cuir avant qu'elle ne se fixe. Pour la rendre moins réactive, on masque les fonctions aldéhyde en la faisant réagir avec un alcool (figure 8) [4].

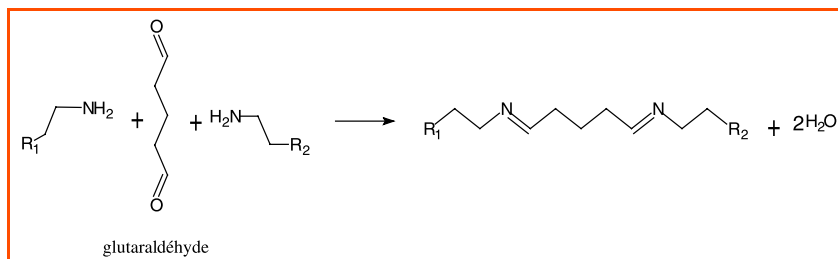


Figure 7.

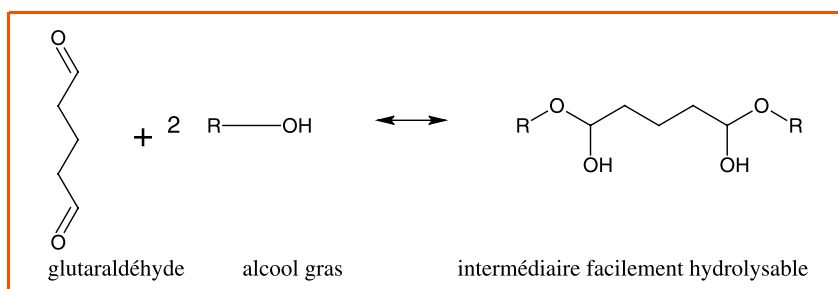


Figure 8.

L'intermédiaire de synthèse, peu stable, est commercialisé en solution non aqueuse. Une fois le produit mis en œuvre, les deux fonctions acétal produites s'hydrolysent facilement dans le bain de tannage. La vitesse de la réaction d'hydrolyse est contrôlée par la longueur de la chaîne de l'alcool gras. En moyenne, l'hydrolyse est complète au bout de 30 à 45 min ; elle permet la diffusion du précurseur du glutaraldéhyde.

- Dérivés de sels de phosphonium [5]

Avec ces dérivés, l'agent tannant réagit avec les groupes amino (NH<sub>2</sub>) du collagène. Les formules qui suivent correspondent au THPS et au THPC : sulfate ou chlorure de phosphonium tetrakis (hydroxyméthyl). Les fabricants utilisent des dérivés de ces produits, dont la réaction est illustrée brièvement figure 9.

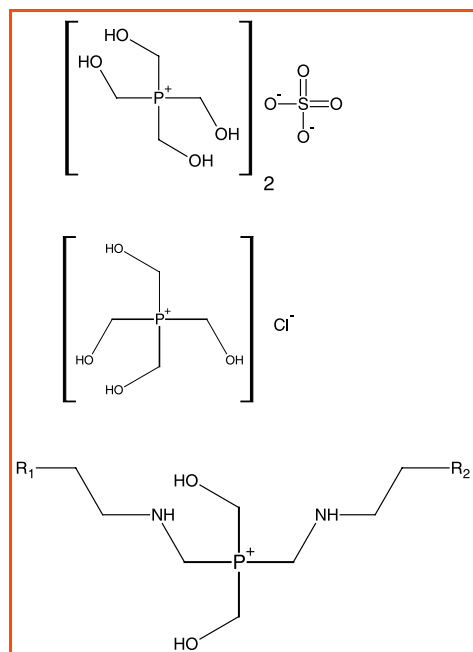


Figure 9.

- Les oxazolidines [5]

L'oxazolidine est un agent cyclique, produit de la réaction entre le formaldéhyde et des composés hydroxylaminés. Le mécanisme de réaction n'est pas bien connu, mais il semble que la molécule ouvre sa structure cyclique pour former un intermédiaire cationique (figure 10).

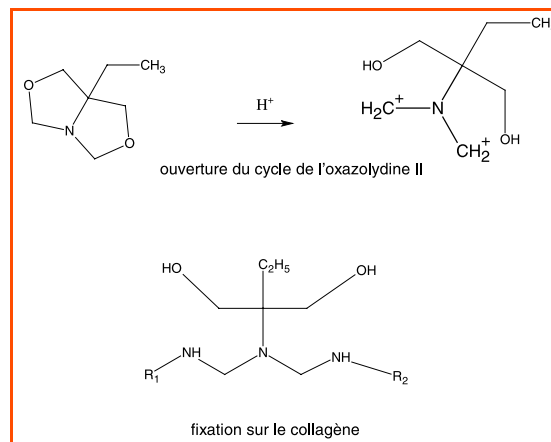


Figure 10.

Les polyaldéhydes et les sels de phosphonium fournissent des cuirs souples, moins « remplis » que le chrome. Pour obtenir la même polyvalence, il est nécessaire de faire de forts retannages.

Le tableau V donne les avantages et inconvénients des systèmes de tannage. Si les recherches sont actives pour trouver des composés organiques qui pourraient se substituer au chrome, cet élément est toujours très majoritaire dans l'industrie de la tannerie au regard de ses avantages par rapport aux autres produits tannants.

Les perspectives de l'industrie du cuir

L'émergence des nouveaux systèmes de tannage organiques ne produit pas intégralement des cuirs de mêmes propriétés que ceux issus du tannage au chrome. Cet élément tannant permet en effet de transformer une même peau en une multitude d'articles très différents. Il apporte facilement une bonne résistance à la chaleur, au vieillissement et à la lumière, mais aussi souplesse ou fermeté. Sa place est incontournable dans l'industrie de la tannerie où plus de 90 % du cuir fabriqué est tanné au sulfate de chrome basique.

En dehors des aspects environnementaux, les grands défis pour la filière cuir sont qualitatifs. Le cuir a une image d'authenticité et de produit naturel qui le différencie de nombreuses autres matières. Il est important pour la filière de développer son savoir-faire afin d'approfondir cette différenciation. Parmi les critères de jugement d'un cuir, certains gardent une grande part de subjectivité. La « rondeur », la « frisure de fleur » ou l'aspect naturel ne sont pas quantifiables. Ces paramètres et d'autres comme le toucher et l'odeur apportent un supplément de sensualité à un matériau qui peut répondre par ailleurs à un cahier des charges technique. Le savoir-faire des tanneries est très important pour concilier ces deux aspects du cuir.

Tableau V - Avantages et inconvénients des systèmes de tannage.		
Systèmes de tannage	Avantages	Inconvénients
Sulfate de chrome(III)	Bon marché, temps de procédé rapide, très bonne stabilité dans le temps, polyvalence du cuir obtenu.	Déchets de cuir contenant un métal.
Tanins végétaux	Pas d'éléments minéraux dans le cuir. Épuration des effluents de procédé facilitée.	Taches noires si contact avec du fer, mauvaise tenue à la lumière, colorations vives difficiles.
Tanins synthétiques aromatiques		Colorations vives difficiles, mauvaise tenue à la lumière.
Polyaldéhydes		Coût élevé, nécessite un retannage important.
Sels de phosphonium		Coût très élevé, nécessite un retannage important.

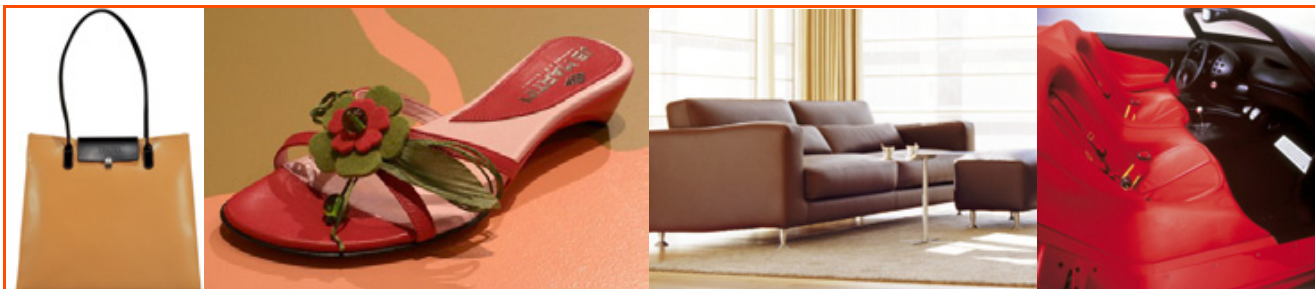


Figure 11 - Quelques produits finis à base de cuir.  
Crédits photos, de gauche à droite : Texier, MIDEK-JB Martin, Cinna, Pininfarina Mythos de Ferrari par Poltrona Frau.

La qualité de la matière première est aussi un paramètre important. Les peaux qui ont peu de défauts donnent facilement des cuirs d'aspect naturel. A contrario, les peaux brutes chargées de cicatrices ou d'attaques parasitaires ou encore mal conservées doivent recevoir beaucoup de finissage pour être exploitables. Elles perdent une partie de leur intérêt organoleptique. Quand on sait que le poste matière première représente entre 40 et 60 % du coût de fabrication du cuir pour le bovin, les tanneurs ont un intérêt tout particulier à voir s'améliorer la qualité des peaux brutes qu'ils achètent. Ils essaient donc de sensibiliser le monde de l'élevage et l'industrie agroalimentaire dont ils ne font finalement que valoriser un sous-produit.

### Notes et références

- (1) Organoleptique : capable d'impressionner un récepteur sensoriel.
- (2) Cire de carnoba : cire végétale très dure.
- (3) Tara : petit arbre épineux avec des gousses plates rouges qui pousse dans les zones sèches dans la région de la cordillère des Andes (Pérou, Bolivie, nord du Chili).
- (4) Sumac : petit arbre que l'on trouve dans les régions méditerranéennes. Le plus utilisé pour le tannage est celui cultivé dans le sud de l'Europe, appelé « Rhus Coriaria ».
- (5) La principale source du gambier provient d'un petit arbre qui pousse dans une zone située 10° autour de l'Équateur (principalement en Inde et dans l'archipel malais).
- (6) Quebracho : arbre d'Amérique tropicale (Brésil, Argentine, Bolivie, Paraguay) au bois dur et lourd, clair ou rouge, dont le cœur fournit un extrait tannant d'usage industriel.

- [1] Jullien I., *Le tannage au chrome*, Ouvrage CTC, 1981.
- [2] Jullien I., Durande-Ayme R., *Le tannage végétal*, Ouvrage CTC, 1998.
- [3] Heidemann E., *Fundamentals of leather manufacturing*, Eduard Roether KG, Darmstadt, 1993.
- [4] Wolf G., Breth M., Carle J., Igl G., New developments in wet white tanning technology, *J. Am. Leather Chemists*, 2001, 96, p. 168.
- [5] Covington A., New tannages of the new millennium, *J. of Am. Leather Chemists Association* 93, 1998, 6, p. 168.



E. Degache

#### Éric Degache

est responsable R & D aux Tanneries du Puy SA\*.



A.-L. Hans

#### Anne-Laure Hans

est responsable Cellule Cuir au Centre Technique Cuir Chaussure Maroquinerie (CTC)\*\*.

\* BP 34, 43000 Le Puy en Velay.  
Tél. : 04.71 90 60 44.

Courriel : edegache@tanneries-du-puy.fr  
\*\* 4 rue Hermann Frenkel, 69367 Lyon Cedex 07.  
Tél. : 04 72 76 10 10.  
Courriel : alhans@ctcgrupe.com  
www.ctcgrupe.com

### « Comment ça marche ? »

Agroalimentaire, carburants, colles, cosmétiques, matériaux, peintures, pharmacie, produits d'entretien...

**La rubrique de L'Actualité Chimique qui répond à vos questions sur la chimie de votre quotidien.**

Proposez-nous vos sujets, vos projets d'articles...

Coordinatrice de la rubrique : Véronique Nardello-Rataj (Université de Lille)  
Courriel : veronique.rataj@univ-lille1.fr - Tél./fax : 03 20 33 63 69.

