

# Tannage à humides en CO<sub>2</sub> dense



FR0401008

LAURE SALDINARI  
(TANNERIES ROUX,  
TANNERIES DU PUY,  
TANNERIES D'ANNONAY)  
LUCIEN DUTEL  
(SOCIÉTÉ ATC)  
CHRISTIAN PERRE  
(DCC/DTE/SLC  
CEA PIERRELATTE)

## Tannage au chrome de peaux humides en CO<sub>2</sub> dense sous pression

LAURE SALDINARI



LUCIEN DUTEL



CHRISTIAN PERRE



### INTRODUCTION

Geste ancestral affiné au cours du temps, la transformation de peaux en cuirs comprend plusieurs étapes dont le tannage. Cette opération est destinée à rendre la peau imputrescible et à augmenter ses qualités mécaniques. Les meilleurs résultats sont obtenus avec des minéraux, le chrome en particulier. Aujourd'hui environ 90 % de la production mondiale de cuir est tannée au chrome. La chronologie simplifiée de cette transformation est la suivante :

Peau brute => Travail de rivière => Peau en tripe =>  
Dégraissage/Picklage => Peau PICKLEE => TANNAGE =>  
Wet blue, Wet white => Finissage => Cuir fini

Cependant, le tannage au chrome représente une des opérations les plus pénalisantes au niveau du bilan environnemental (Cr VI). En effet, 700 litres d'eau par tonne de peaux sont nécessaires pour la seule opération de tannage. Réduire les volumes de ces rejets et leurs teneurs en chrome devient une priorité.

En collaboration avec le Centre Technique du Cuir, une première étude portant sur le dégraissage des peaux par CO<sub>2</sub> dense [1], a permis de réduire fortement le volume des effluents grassex.

Il était intéressant de poursuivre cette démarche dans le cadre du tannage au chrome.

La principale difficulté de cette étude est le caractère chimiquement opposé des deux milieux en présence. Le CO<sub>2</sub> est un solvant apolaire et lipophile où le chrome minéral est insoluble. L'eau, contenue dans la peau traitée, est un milieu réactionnel polaire et ionique et un des réactifs de la chimie de tannage. Le mélange de ces deux composés partiellement miscibles donne un pH de 3 par formation d'acide carbonique.

### RESULTATS ET DISCUSSION

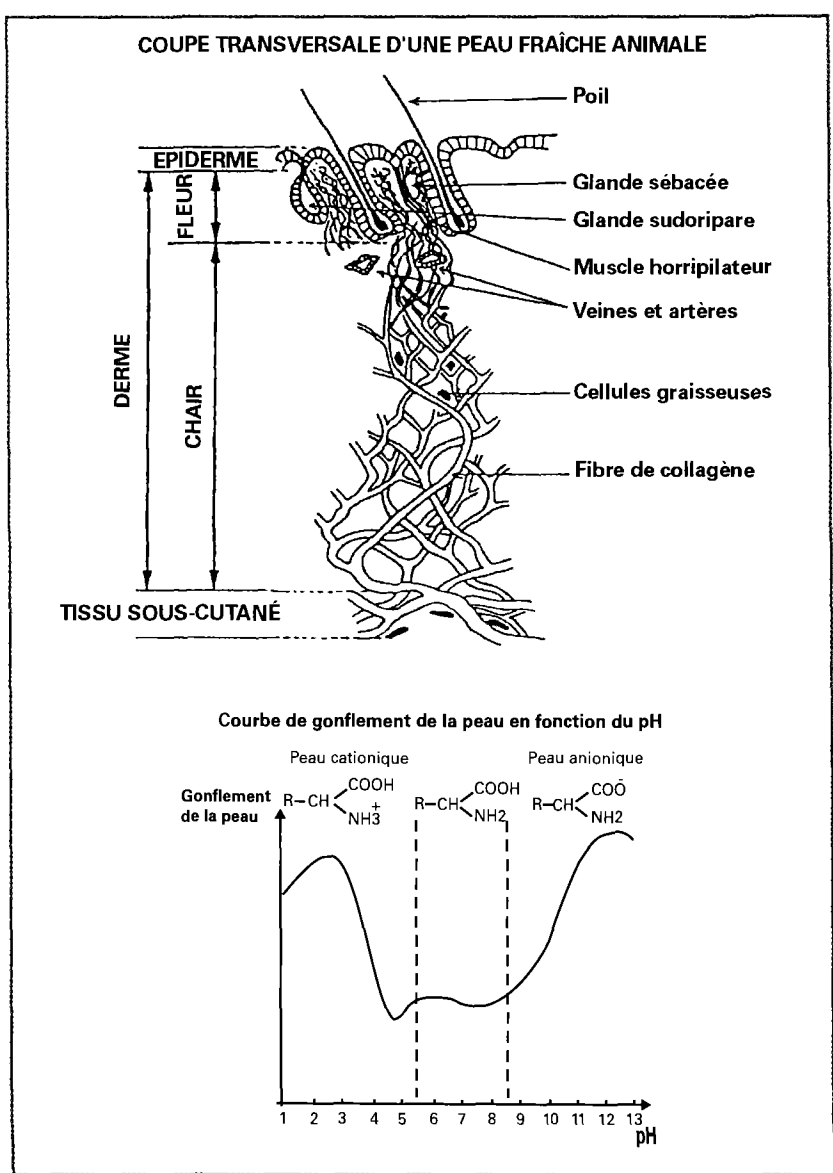
#### *Quelques aspects de la chimie du tannage au chrome*

La chimie mise en œuvre dans cette transformation est complexe à l'image de la structure du produit traité. La peau est composée de trois couches principales : l'épiderme, le derme et le tissu sous-cutané. Le principal constituant en est incontestablement le collagène. C'est une protéine constituée d'acides aminés formant des chaînes peptidiques. Ces chaînes s'arrangent en hélice  $\alpha$  pour former de grosses molécules de tropocollagène, puis en fibres.

# Chromage de peaux sous pression

Comme toutes les protéines, le collagène porte un certain nombre de fonctions chimiques, amines ( $R-NH_2$ ) et carboxyliques ( $R-COOH$ ) en particulier. Ces fonctions confèrent à la molécule un caractère amphotère qui est à son maximum au point isoélectrique ( $pH_i$  du collagène  $\approx 5.5$ ). La peau est alors électriquement neutre. En milieu acide, le collagène se trouve sous forme cationique ( $R-NH_3^+/R-COOH$ ), alors qu'en milieu basique, il se présente sous forme anionique ( $R-NH_2/R-COO^-$ ). Des liaisons hydrogène liées à ces fonctions assurent la cohésion des hélices  $\alpha$ . Le  $pH$  est le paramètre clef du tannage. Il influence sur la réactivité du collagène et des fonctions carboxyliques en particulier, et sur l'état des liaisons hydrogène et des variations dimensionnelles associées, gonflement ou rétrécissement de l'espace inter-fibres.

La réussite du processus nécessite d'imprégner le chrome sans le fixer pour obtenir une répartition homogène, donc de débiter le tannage à un  $pH$  inférieur à 5, fonctions  $R-COOH$  inhibées et peau gonflée, et, de fixer le chrome par élévation du  $pH$ , fonctions carboxyliques réactivées et fibres de la peau resserrées. Les complexes de chrome trivalent se fixent sur les fonctions carboxyliques ( $\approx 20\%$ ).

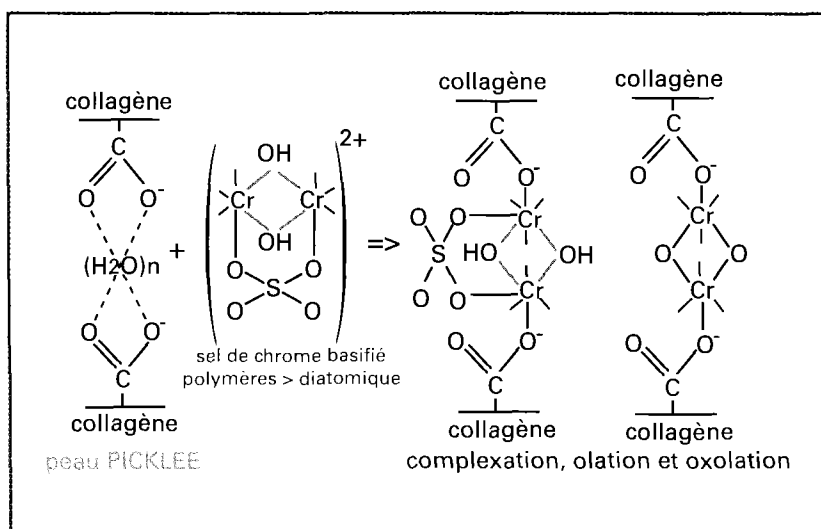


**Figure 1**  
Structure de la peau - influence du pH sur la chimie et les dimensions de la peau

# Tannage à humides en CO<sub>2</sub> dense

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

**Figure 2**  
Schéma de la réaction de tannage au chrome - complexes diatomiques



Pour intégrer le procédé dans la chaîne de transformation, l'état initial de la peau avant tannage reste l'état PICKLE, et la chimie de tannage avec action de l'eau est conservée.

### L'étude de faisabilité – les deux voies de transport du chrome

Les échantillons traités dans cette étape sont de petite taille, 20/40 mm. Les peaux initiales sont des pièces de veaux extra-lourds, d'épaisseur de 2 à 3 mm, de pH 2.5 à 3.0, et de 60 % d'humidité relative. C'est le milieu réactionnel hydrophile et ionique de l'opération de tannage.

Le CO<sub>2</sub> dense sous pression, milieu de transport lipophile et apolaire, est caractérisé par la pression et la température. Ces paramètres ont été étudiés dans les gammes respectives de 50 à 350 bars et 20 à 60 °C. Ces gammes couvrent divers états du CO<sub>2</sub>, liquide, supercritique ou gaz dense, avec des masses volumiques limites de 100 à 1000 kg/m<sup>3</sup>.

Les caractéristiques du mélange de CO<sub>2</sub>-eau peuvent être considérées comme un élément favorable au transport et à l'imprégnation du chrome. Elles posent cependant le problème de la neutralisation du mélange à un pH final voisin de 4, action nécessaire pour fixer le chrome.

Les caractères chimiquement opposés des deux milieux conduisent à définir deux voies de recherche pour le transport du chrome : solubiliser le chrome dans le CO<sub>2</sub> sous la forme de complexes avec des ligands organiques ou le transporter sans le solubiliser par mise en suspension.

Pour solubiliser le chrome dans le CO<sub>2</sub> et l'imprégner dans la peau, il faut définir un complexe avec un ligand organique de stabilité moyenne. PK<sub>d</sub> (constante de dissociation) du complexe doit être infé-

# Chrome de peaux sous pression

rieure au  $pK_a$  (constante d'acidité) de 6.35 de l'acide carbonique afin d'éviter la formation de carbonates. Mais le  $pK_d$  doit être supérieur aux  $pK_a$  de 3.5 à 4 des acides glutamique et aspartique pour être moins stable que le complexe de chrome final.

Différents complexants ont été sélectionnés : acide formique, acide butyrique, acide laurique, acide succinique, 2,2,6,6-tetraméthylheptane 3,5 dione. Ils ont été étudiés en fonction de leur capacité à complexer le chrome et de la solubilité du complexe formé dans le  $CO_2$ . Le suivi a été réalisé par dosage du chrome et analyse qualitative des espèces chimiques formées. Les essais ont été réalisés sur des solutions aqueuses de chrome disposées dans un réacteur agité de 200 cm<sup>3</sup>. L'appareil peut travailler sous pression de  $CO_2$  jusqu'à 500 bars et 150 °C. Le meilleur résultat a été obtenu avec l'acide laurique.

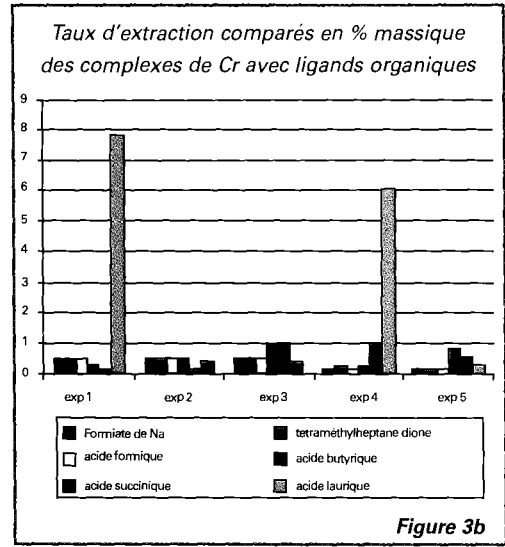
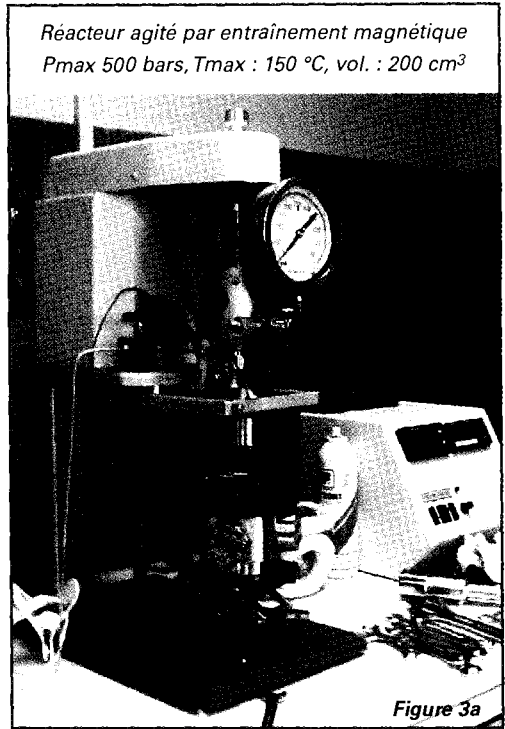
Deux inconvénients majeurs ont conduit à l'abandon de cette voie : la solubilité dans le  $CO_2$  du complexe reste faible et peu compatible avec les quantités de chrome à imprégner dans la peau, et, plus le caractère lipophile du complexe de chrome augmente plus il devient difficile d'imprégner le chrome dans la peau hydratée.

La mise en suspension présente l'inconvénient d'un mécanisme de transport mal connu mais l'avantage d'une conservation intégrale de la chimie de base donc d'une meilleure imprégnation.

En théorie, la mise en suspension d'un solide dans un fluide est liée à la force de traînée ( $F_t$ ) qui s'applique aux particules du solide. Cette force dépend de la dimension de la particule, de sa vitesse relative par rapport au fluide, de la masse volumique et de la viscosité du fluide. Son expression peut être complexe ainsi que celles des nombres de Newton et de Reynolds entrant dans son calcul. Les simplifications possibles sont fonction du régime auquel est soumis le fluide par agitation : laminaire, turbulent ou intermédiaire.

Les essais de mise en suspension d'un sel de chrome dans le  $CO_2$  dense ont été réalisés dans une cellule transparente de 12 cm<sup>3</sup> pouvant travailler en  $CO_2$  jusqu'aux conditions maximales de 500 bars et 200 °C. Le sel de chrome est disposé en fond de cellule, et le fluide  $CO_2$  est agité par un barreau magnétique, une fois la pression et la température de travail ajustées. La mise en suspension du sel dans le  $CO_2$  dense est possible à des températures supérieures à 31 °C.

Un morceau de peau PICKLEE a été ensuite disposé dans la cellule, sur un grillage situé à mi-hauteur. L'eau contenue dans la peau absorbe très rapidement le sel de chrome en suspension.

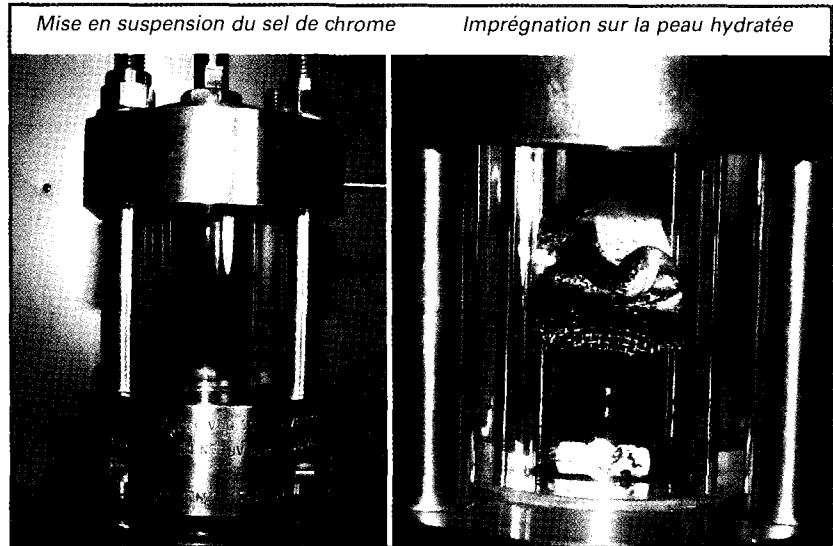


**Figures 3a et 3b**  
Réacteur agité utilisé pour les essais de solubilité des complexes de chrome dans le  $CO_2$

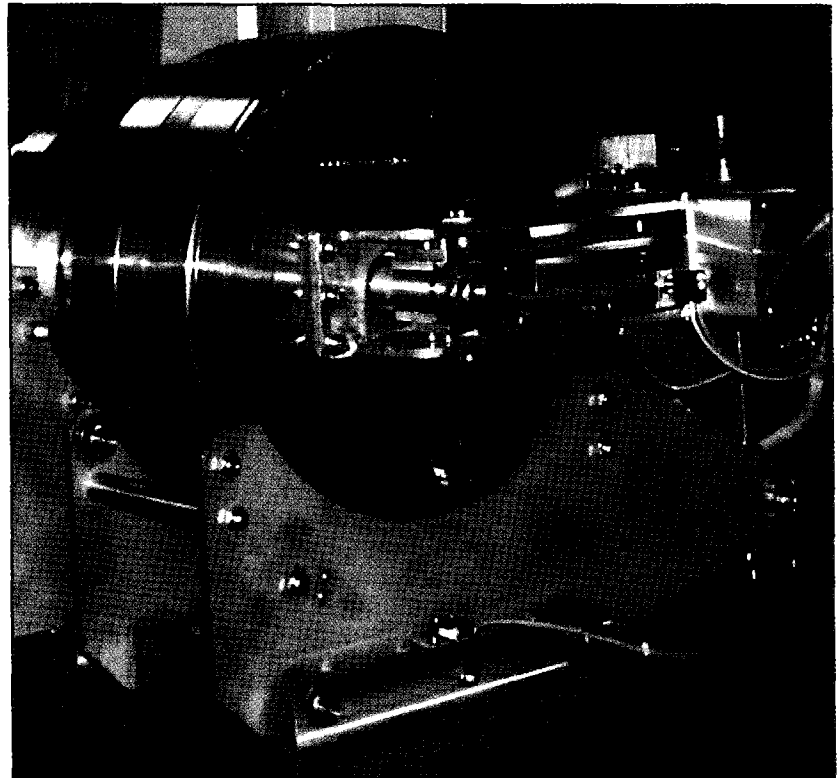
# Tannage à humides en CO<sub>2</sub> dense

Ce résultat très important étant acquis, il restait à démontrer la validité du procédé sur des volumes et sur des échantillons de peau de plus grandes tailles.

**Figure 4**  
Cellule transparente :  
mise en suspension de  
la poudre puis imprégnation



**Figure 5**  
Autoclave de 10 litres  
à panier interne tournant



## Le développement

Le procédé a été mis en œuvre dans un autoclave cylindrique de 10 litres, équipé d'un panier interne tournant à axe de rotation horizontal. Ce système est proche dans sa conception du foulon traditionnel. Cet appareil peut travailler jusqu'aux conditions maximales de 350 bars de pression, 150 °C de température et 50 tours/mn de vitesse de rotation. Il permet le traitement d'échantillons de peau de 100/200 mm.

# Tannage de peaux sous pression

La méthode utilisée comporte le tannage, imprégnation du chrome à pH acide, puis la neutralisation avec des produits adaptés au milieu. Les échantillons sont ensuite retannés et finis par traitement traditionnel à fin de comparaison. La qualité du produit final est jugée par différentes mesures classiques : la température de rétraction (au moins 100 °C), la résistance à la déchirure (environ 4.5 daN/mm), la teneur finale en chrome (au moins 3.2 % poids de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> par rapport au cuir) et sa répartition stratigraphique dans la masse. Un bilan du chrome a été fait dans les rejets aux différentes étapes. Les aspects organoleptiques du cuir semi-fini ont également été expertisés (toucher, finesse de fleur, souplesse).

	Tannage au chrome en milieu aqueux	Tannage au chrome en milieu CO <sub>2</sub> sous pression	Remarques
Offre initiale de Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (kg/T de peau tripe)	12.5 à 35	8	Diminution de la quantité de chrome initiale
Volume d'eau (litre/T de peau tripe)	700 à 800	0	Pas de rejets aqueux
Durée de tannage (en heure)	6 à 8	2 à 3	Diminution du temps
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> dans le cuir semi-fini (g/100 g de cuir sec)	4.5 à 5.5	3.8	Teneur en chrome plus faible mais mieux répartie
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> rejeté (kg/T de peau tripe)	3.5 à 18.5	0.4	Les effluents totaux engendrés moins chargés en chrome (10 à 45 fois moins)
Rendement de fixation (qté Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> fixé / qté Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> initiale)	45 à 72	95	Nette amélioration du rendement de fixation
Température de rétraction (°C)	100°C	108°C	Les propriétés physico-mécaniques des cuirs sont comparables
Résistance à la déchirure (daN/mm)	> 5 (pleine épaisseur) > 1.7 (refendu à 7/10)	7.3	
Qualités organoleptiques		Grande finesse de la fleur Souplesse comparable	La qualité est satisfaisante

**Figure 6**

Comparaison des deux procédés de tannage

En phase d'imprégnation, les échantillons de peau PICKLEE sont disposés dans le panier tournant avec la poudre de sel de chrome, sans contact initial entre les deux. L'enceinte est pressurisée et portée à la température désirée, puis le panier est mis en rotation. En fin d'opération, l'ensemble est décomprimé à pression atmosphérique. Ce processus est répété après ajout du produit basifiant pour la phase de fixation du chrome.

L'hypothèse pour le mécanisme de cette opération de neutralisation, dans un milieu CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O à pH 3, est la suivante : l'imprégnation du produit basique a d'abord lieu ; l'élévation de pH n'est effective que lors de l'évacuation du CO<sub>2</sub>.

Les paramètres du procédé ont été optimisés : 80 bars et 37 °C de pression et température, 15 à 20 minutes pour l'imprégnation et deux heures pour la neutralisation, sulfate de chrome modifié pour l'agent tannant (poudre moins hydrophile — série ACTAN de la société ATC), et, ACTIPLEX CPS (Ste. ATC) associé à du bicarbonate de sodium pour la neutralisation. Le pH de la peau est de 3 à l'état initial PICKLE, de 2.5 après imprégnation du chrome et de 5 après neutralisation.

Les différents résultats comparés entre le procédé aqueux traditionnel et le procédé CO<sub>2</sub> sont indiqués à la Figure 6. Les objectifs fixés ont été atteints.

# Tannage au chrome de peaux humides en CO<sub>2</sub> dense sous pression

## *Quid du rôle du CO<sub>2</sub> dans ce processus ?*

Des essais ont été réalisés sans CO<sub>2</sub> sur le même appareil, avec de l'air à pression atmosphérique, tannage à sec, ou, avec de l'azote sous une pression de 150 bars. Ils montrent des résultats différents et non satisfaisants : manque d'homogénéité dans la répartition stratigraphique du chrome ou couleur finale donc forme chimique du complexe final différentes.

## **CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES**

Le résultat de cette étude est la mise au point d'un procédé de tannage en CO<sub>2</sub> dense sous pression, ce fluide remplaçant le milieu aqueux traditionnel. Les objectifs fixés ont été atteints : réductions du volume des effluents aqueux rejetés et de leur teneur en chrome, diminution de l'offre initiale de chrome par une meilleure imprégnation et fixation, durée plus courte de l'opération, en conservant la qualité finale du produit. Ces résultats ont conduit à un dépôt de brevet en octobre 1999 [2], brevet qui constitue une amélioration très significative du premier brevet CEA/CTC cité en introduction.

Un projet de pré-industrialisation est à l'étude, avec un appareil de 100 litres de volume permettant le traitement d'une peau entière. La coordination de ce programme a été reprise par M. Mayer des Tanneries du PUY.

## **RÉFÉRENCES**

- [1] Brevet d'invention n° 92/11703 étendu en PCT FR93/00960
- [2] Brevet d'invention n° 99/13589

# Extended Abstract

## Wet skins tanning with chromium in dense CO<sub>2</sub> under pressure

LAURE SALDINARI  
LUCIEN DUTEL  
CHRISTIAN PERRE

*An ancestral gesture steadily improved through the centuries, the transformation of skins into leather includes several stages of which the principal one is tanning. Today, 90 % of the world's leather products are tanned with chromium. However, this stage is an environmental liability, and reducing the volume and chromium content of the waste has become a major issue.*

*A first study on skin degreasing by dense CO<sub>2</sub> [patent F-92/11703, PCT N °FR93/00960] helped sharply reduce the volume of the fatty effluents. To replace water by dense CO<sub>2</sub> as the tanning medium was the logical next step.*

*The present study was carried out in cooperation with three tanneries in the Rhone-Alpes-Auvergne area of France and a manufacturer of tanning materials.*

*The difficulty of the study was the chemically opposed character of the two media involved. CO<sub>2</sub> is a non-polar and lipophilic solvent while inorganic chromium is insoluble. The water present in the treated skin is a polar and ionic reaction medium and one of the reagents in tanning chemistry. The mixture of these two partially miscible compounds gives a pH 3 by carbonic acid formation.*

*Tanning is based on the reactivity of collagen, the main component of the skin, with hydroxylated complexes of chromium. Collagen is a protein containing some chemical functions, amines (R-NH<sub>2</sub>) and carboxylic (R-COOH) for example. These functions impart an amphoteric character to the compound. The WERNER theory of complex salts explains the formation of hydroxylated complexes of chromium, and their fixing on the carboxylic functions of collagen by oxolation. pH is the key parameter in tanning. The success of the process demands chromium impregnation without fixing it at a pH lower than 5, and then to fix it by increasing the pH.*

*This opened two alternatives for transferring chromium in the skin : solubilize chromium in CO<sub>2</sub> via soluble organometallic complexes ; or put the chromium salt into suspension without solubilizing it. The best results were obtained with the second option, which is better adapted to tanning chemistry. The water in the skin quickly absorbs the chromium in suspension.*

*The process of tanning in CO<sub>2</sub> medium was applied in a 10-liter cylindrical autoclave, equipped with an internal rotating basket, similar in design to a traditional fuller. The optimum conditions are : 80 bar and 37 °C for pressure and temperature, 15 to 20 minutes impregnation time and 2 hours for basification, modified chromium sulfates as tanning agent, and ACTIPLEX CPS containing sodium bicarbonate as basification agents. The pH of the initial skin was 3, dropping to 2.5 after chromium impregnation and then rising to 5 after basification.*

*The feasibility of chromium tanning in dense CO<sub>2</sub> under pressure was demonstrated. The objectives were achieved : reduction of waste volume and chromium content, reduction of chromium use by better impregnation and fixing, shorter operating time, good end product quality. A patent was filed in October 1999.*

*Pre-industrialization of the process is in the planning stage, with a 100-liter unit built to treat a whole skin.*