

# Influences des différentes méthodes de travaux de rivière, de tannage, de traitements subséquents sur le rendement en surface du cuir au chrome à dessus.

par Charles A. DANON

*(Institut de Chimie Appliquée et Industrielle de l'Université d'Ankara)*

**Özet :** Hazırlık ameliyelerinde kullanılan metodlarla, muhtelif kromla sepilme metodlarının mamül yüz derilerinin satıh randımanı, ticarî kalitesi, kimyevî terkibi ve fizikî evsafı üzerindeki tesirlerini araştırmak için 14 seri tecrübe yapıldı. Herbiri için ağırlık, kalınlık ve satıh bakımından mümkün mertebe birbirine benzer 8 adet dana derisi alındı. İmalât esnasında derilerin satıhı, kalınlığı, tartısı, fabrikasyonun sonunda ise istatistik olarak derilerin ticarî kaliteleri tesbit edildi. Derilerin fizikî ve kimyevî tahlillerile kullanılmış şerbetlerde arta kalan krom miktarları tesbit edilip neticeler cedvellerde gösterildi.

Zayıf kireçlenmiş ve gerilmiş olarak kurutulan derilerin büyük bir satıh randımanı verdiği, en iyi evsafın kombine krom-formol ve ftalatla maskelenmiş sepilme metodları ile elde edildiği görüldü. Umumî olarak en iyi sonuç ftalatla maskelenmiş krom tuzları ile sepilenen derilerde müşahede edildi.

Derinin krom muhteviyatı ile sıcakta dilatasyonu arasında bulunan bir münaasebetten başka hiçbir evsaf üzerinde, krom muhtevasının direkt bir tesiri görülmedi. Yalnız bu husus dikkatli olarak nazarı itibara alınacak.

Derinin kimyevî tahlili, her kromlu deride silis tayininin lüzumunu ve ehemmiyetini belirtti. Ayrıca alüminium tayininde doğru neticeler elde edebilmek için, silis ayırmasından sonra alüminium hidroksit'in iki defa çöktürülmesi gerektiğini ortaya koydu.

\* \* \*

**Résumé :** On a fait 14 séries d'essais, comprenant chacune 8 peaux de veau semblables au point de vue poids, surface et épaisseur pour rechercher l'influence des travaux de rivière et de tannage sur le rendement en surface les qualités physiques et chimiques du cuir au chrome à dessus. On mesura

au cours de fabrication la surface, l'épaisseur, le poids des peaux. A la fin de la fabrication, on fit une évaluation statistique de la qualité commerciale de chaque série d'essai. On fit les analyses physiques, chimiques des cuirs, on évalua l'épuisement du bain de tannage. Tous les résultats ont été illustrés sur des tableaux synoptiques.

Les pelainages faibles donnent les plus grands rendements en surface. La meilleure qualité de cuir a été obtenu avec le tannage combiné chrome-formole et avec celui au chrome masqué au phtalate. Le meilleur résultat général a été donné par ce dernier.

On a trouvé un rapport seulement entre le contenu en chrome et la dilatation du cuir à la chaleur qui doit être considéré avec réserve. La teneur en chrome qui varie de 8,90 à 5,58 %  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  n'influe directement sur aucune des qualités considérées dans ce travail.

L'analyse chimique nous révèle la nécessité et l'importance du dosage de la silice dans toute analyse de cuir au chrome. Pour avoir des résultats exacts au dosage de l'aluminium une double précipitation de l'hydroxyde d'aluminium est indispensable après avoir éliminé la silice.

\* \* \*

## I — Introduction

### 1 — Buts en plan de travail

Vu l'extention croissante de l'usage du caoutchouc et de matières plastiques artificielles comme succédané du cuir, il est d'une importance primordiale pour le tanneur de pouvoir sauvegarder la place du cuir dans l'industrie et dans l'usage courant.

Pour influencer favorablement le prix de revient, l'emploi de peaux de second choix, finies avec un apprêt plastique, fait perdre au cuir sa noblesse et sa finesse, qui le caractérise.

Une méthode naturelle pour diminuer le prix du cuir au chrome vendu suivant sa surface, sans porter préjudice à sa qualité, peut-être obtenu en augmentant le rendement en surface de celui-ci.

Dans ce but, nous avons cherché le moyen d'obtenir un plus grand rendement en surface sur les cuirs à dessus tannés au chrome en appliquant et combinant les méthodes normales de fabrication. Et cela sans perdre de vue les qualités commerciales, physiques et chimiques du cuir, qui doivent être sinon améliorées, du moins sauvegardées.

## 2 — Travaux antérieurs et similaires

Il est remarquable, combien peu ce thème a été traité dans la littérature scientifique et technique. Dans un brevet obtenu, D. L. Lévy<sup>[18]</sup> prétend obtenir un plus grand rendement en surface en séchant le cuir entre deux opérations de tannage; Wilson et Kern<sup>[39]</sup> ont étudié l'influence du finissage; Wilson et Gallun<sup>[38]</sup> l'influence de l'humidité; Gustavson<sup>[7]</sup> l'influence du retannage végétal sur le rendement en surface des cuirs au chrome. Stather-Herfeld-Sohrel<sup>[28]</sup> comparent l'influence des différents travaux de rivières et de tannage sur le rendement en surface. Enfin la méthode "pasting"<sup>[4,41]</sup> et le tout dernier mode de séchage "Sécotherme" s'intéressent particulièrement à ce sujet.

Après la fin de mon travail, Stather Herfeld-Hartung<sup>[31]</sup> ont publié un travail comparant l'influence des opérations après le tannage sur le rendement en surface des cuirs au chrome à dessus.

## 3 — Programme de travail

14 différentes séries d'essais de fabrication de cuir au chrome ont été effectuées à l'échelle semi-industrielle. On a mesuré la surface, l'épaisseur, le poids à chaque étape de fabrication et calculé le rendement par rapport à l'état reverdi de la peau.

On a évalué aussi la qualité commerciale, les propriétés physiques, la composition chimique ainsi que l'épuisement des liqueurs de chrome dans les différents tannages.

Chacun des 12 essais varie par rapport à l'essai Normal sur un seul facteur. Les 2 derniers essais ont été exécutés suivant la méthode de travail de la firme D a n o n - M e n d a d'Istanbul.

## II — Matériaux et Appareils de Mesures

On a travaillé avec des peaux de veau, séchées à l'air de provenance Norvégienne et d'environ 1250 gr pièce. On a préparé 14 lots à 8 peaux, le plus possible uniformes au point de vue grandeur et conditionnement.

Les travaux ont été fait dans un atelier d'essai des Tanneries D a n o n - M e n d a . L'eau employée pour toutes les opérations

jusqu'au finissage est une eau du puits artésien titrant 37° hydro-métrique français de dureté totale dont 22° passagère (bicarbonate).

Le planimètre employé, une fabrication de la firme Turner A. G. Frankfurt sur Main, (fig. 1) a une très bonne reproductivité, et permet une exactitude de 1 0/0 et la jauge d'épaisseur permet d'évaluer jusqu'à 0,1 mm.

Le dynamomètre est un simple dynamomètre à ressort ayant une sensibilité de 5 0/0. Pour la pesée, on a employé une balance ayant une sensibilité de 0,5 0/0.

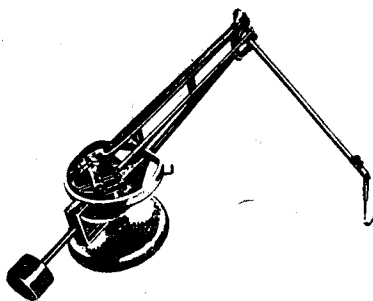


Fig. 1 — Le planimètre

### III — Description détaillé du travail

#### Essai I — Normal

1. *Reverdisage* : a) Après un séjour de 48 h. dans 2000 0/0 d'eau (12-15°C) et 3 0/0 de sel, on foulonne avec 600 0/0 d'eau et 3 0/0 de sel pendant 90 min. On rince à l'eau courante et on égamine à la machine.

b) On replace les peaux dans 1000 0/0 d'eau, 3 0/0 de sel et 0,3 0/0 de Sandozin NJ (Sandoz S.A.) pour 48 h. On les refoulonne avec 600 0/0 d'eau, 3 0/0 de sel et 0,3 0/0 de Sandozin NJ pendant 90 min. Les peaux sont ensuite mises sur chevalet pour 4 h., égoutées, mesurées : surface, poids et épaisseur. (Les pourcentages s'entendent sur poids sec).

2. *Chaulage* : a) On place les peaux dans un bain de 400 0/0 composé d'un vieux pelain dilué à 50 0/0.

b) Après 40 h., on replace les peaux dans un pelain neuf composé de 3,75 0/0 de  $\text{Na}_2\text{S}$  (60-63 0/0), 12,5 0/0 de chaux en pâte, 0,6 0/0 de sel et 0,1 0/0 de Sandozin NJ dans 400 0/0 d'eau (12-15°C). On mélange deux fois par jours. (Les pourcentages s'entendent sur poids reverdie).

c) Après 3 jours de pelainage, on écharne les peaux, on égalise les têtes. On mesure la surface, l'épaisseur et le poids.

3. *Déchaulage et Confit* : On déchaule les peaux en coudreuse au bisulfite à 32°C en maintenant un  $\text{P}_\text{H}$  de 8,3. Après

20 min., on ajoute 0,5 % de Cutrillin A2 (Hexoran Ltd). Le confitage dure 40 à 45 min (Les pourcentages s'entendent sur poids en tripe de même qu'au picklage et au tannage).

4. *Picklage* : On foulonne 10 min. dans 1:0 % d'eau (12-15°C) et 7,5 % de sel. On ajoute ensuite 1,5 % d'acide chlorhydrique technique en deux fois à 15 min. On foulonne 60 min. et on laisse les peaux la nuit dans le foulon.

5. *Tannage* : La liqueur de tannage est une solution d'alun de chrome 17 % (= 2,5 % de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) basifié à 33,3 %. Les peaux picklées sont foulonnées 10 min. avec une solution de 2 % de sel dans 75 % d'eau. On ajoute ensuite la solution d'alun de chrome comme suit :

20 %	da la solution	=	0,5 %	de $\text{Cr}_2\text{O}_3$	d'abord
20 %	> >	>	=	0,5 %	> > 1 h. après
20 %	> >	>	=	0,5 %	> > 30 min. après
40 %	> >	>	=	1,0 %	> > 30 min. après.

On foulonne deux heures après le dernier ajout et on basifie avec 0,46 % de soude calc. sur poids en tripe. On foulonne deux heures encore et on laisse la nuit dans le foulon. Le lendemain on met sur chevalet, après avoir contrôler la résistance à la cuisson.

6. *Essorage et mise au vent* : Après égouttage durant 24 h sur chevalet, on pèse les cuirs, on les essore à l'air, on les met au vent à la machine. on mesure la surface et l'épaisseur.

7. *Dérayage* : On les déraye de manière à égaliser les peaux. On pèse.

8. *Neutralisation* : On rince les peaux 15 min. à l'eau courante puis on neutralise pendant 45 min. avec 100 % d'eau (32°C) et de 0,8-1,0 % de bicarbonate de soude. Après contrôle, on rince à l'eau courante. (Les pourcentages s'entendent sur poids dérayé de même qu'à la teinture et à la nourriture).

9. *Teinture et Nourriture* : On foulonne 45 min. dans 200 % d'eau (60°C) et 2 % de Noir Direct E Extra conc. (ACNA). En bain neuf de 100 % d'eau (50°C), 0,25 % d'huile sulf., 0,1 % d'huile de tournesol vierge, 0,1 % de savon. On foulonne 10 min.

et on ajoute 2 % de jaune d'oeuf. Après 45 min. de foulonnage on ajoute 2 % d'extrait de gambier en cube et on foulonne 20 min. encore. On laisse la nuit sur chevalet.

10. *Mise au vent et sèche*: Le lendemain on pèse les cuirs, on les mets au vent à la machine et à la main. On mesure la surface et l'épaisseur. On fait sécher ensuite les cuirs à l'air à 28 35°C.

11. *Mise en humeur*: Après être entreposés une semaine, les cuirs sont mis en humeur dans de la sciure de bois.

12. *Palissonnage et Cadrage*: On palissonne la première fois légèrement et vigoureusement le lendemain. On cadre les cuirs palissonnés avec une traction d'environ 16 kg. appliquée entre la tête et la queue, entre les flancs opposés et les pattes. Les cuirs ainsi cadrés sont séchés à une température de 30°C environ.

13. *Rognage*: On rogne les bords des cuirs; la perte en surface est d'environ 1,5 %. Après entreposage durant 4 jours dans une chambre de 17°C et d'humidité relative 67 %, on pèse et mesure la surface et l'épaisseur des cuirs.

14. *Apprêt et Séchage*: On dégraisse la fleur du cuir avec une solution d'alcool, ammoniacque et nigrosine. On sèche à l'air et on donne un apprêt à base de sang de boeuf, caséine, colorant acide, pigment, plastifiant. On sèche à l'air chaud et on lisse; on liège à la main et on presse à 80°C et 70 atm. On donne un second apprêt à base de sang de boeuf, puis on fait une fixation au formol. On sèche à nouveau, on lisse et satine à 80°C et 70 atm.

15. *Repos*: On laisse les cuirs en repos durant 10 jours dans une chambre à 20°C et 70 % d'humidité environ. On mesure la surface et l'épaisseur du cuir fini. On estime la qualité commerciale.

#### *Variation sur pelainage: I*

##### **Essai II — Pelainage au $As_2S_3$**

a) On place les peaux reverdies pour 40 h. dans 500 % d'eau (12-15°C), 2,5 % de chaux vive, 0,25 % de  $As_2S_3$  et 0,05 % de Sandozin NJ.

b) Après quoi, on ajoute 100 % d'eau, 1,5 % de chaux vive, 0,15 % de  $As_2S_3$ , 2 % de  $Na_2S$  (60-63 %) et 0,05 % de Sandozin NJ. (Les pourcentages s'entendent sur poids reverdie). Après trois jours on épile, mesure le poids, la surface et l'épaisseur.

*Variation sur pelainage: 2*

**Essai III — Pelainage aux enzymes<sup>[6,23]</sup>**

a) Les peaux sont reverdies 16 h. de plus.

b) Dans un foulon, contenant 300 % d'eau (28°C), 1 % d'Aracit 07, 6 % de soude calc., 1 % d'Aracit 06 et 3 % d'Arazym 11 NZ (Röhm Haas), on place les peaux et on les laisse la nuit. Le lendemain on tourne le foulon 5 min., 48 h. plus tard, on les épile et on les rince à l'eau courante.

c) Pour finir on les foulonne dans 300 % d'eau (18°C), 3 % de soude calc. et 2 % de  $Na_2S$  (60-63 %) ajouté en trois fois à 30 min. On foulonne à chaque ajout 2 min. et après le dernier 20 min.

d) 48 h. après, on rince les peaux et on mesure le poids, la surface et l'épaisseur. (Les pourcentages s'entendent sur poids reverdie. Vu le faible gonflement, on calcule le poids en tripe 40 % en plus que le poids pesé).

*Déchaulage et Confit*: On fait tourner les peaux en coudreuse 20 min, puis on ajoute 0,5 % (sur poids en tripe) de Cutrillin A2, on laisse agir 15 min. On fait ensuite le picklage et le tannage normal. (Les peaux de cet essais ont accidentellement séchées après tannage et avant dérayage.)

*Variation sur picklage: 1*

**Essai IV — Prétraitement au  $Na_2S_2O_3$**

Les peaux sont foulonnées après confit et avant picklage avec 60 % d'eau (20°C), 0,3 % de Sandozin NJ et 6 % de  $Na_2S_2O_3$  crist. pendant 30 min. On ajoute ensuite dans le même bain 25 % d'eau et 1,75 % de sel (sur poids en tripe) et on donne: dans 60 % d'eau, 2,85 % de sel et 6,25 % d'acide chlorhydrique technique en 5 fois à 10 min., 20 min., après le dernier ajout, on rince deux fois les peaux sur-picklées avec 150 %

d'une solution à 5 % de sel dans l'eau (16°C). On laisse les peaux dans la solution de sel pour la nuit — Tannage normal, seulement on a donné 1,4 % de soude calc. (sur poids en tripe) pour obtenir la résistance à la cuisson.

*Variation sur tannage: 1*

**Essai V — Normal sans gambier**

On ne donne pas de gambier après nourriture.

*Variation sur tannage: 2*

**Essai VI — Tannage avec un sel de chrome commercial**

On procède comme dans la méthode normale, mais avec 10 % de Chromethan cryst (sel basique à 33,3 % et de 25-26 % de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) (ICI) (sur poids en tripe).

*Variation sur tannage: 3*

**Essai VII — Tannage masqué au formiate**

On foulonne deux heures avec 75 % d'eau, 2,25 % de formiate de soude (2,5 formule-gramme formiate pour 1 formule-gramme  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) et 6,8 % d'alun de chrome basifié à 33,3 %. On ajoute ensuite 25 % d'eau avec 10,2 % d'alun de chrome basifié à 33,3 % et on foulonne 1 h.. On ajoute 0,46 % de soude calc. et on laisse tourner 3 h.. La nuit les cuirs restent dans le foulon. (Les pourcentages s'entendent sur poids en tripe).

*Variation sur tannage: 4*

**Essai VIII — Tannage masqué au phtalate**

On mélange 0,83 % (sur poids en tripe,) de phtalate de sodium (0,5 formule-gramme phtalate pour 1 formule-gramme  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) à la liqueur de tannage et on la donne en trois fois à 1 h. d'intervalle. On foulonne en tout 4 h. et on ne donne pas de soude à la fin.



**Tableau I**  
Plan résumé des essais.

No. Essai	Pelainage	Déchaulage, Confit et Picklage	Tannage	Observations
I	Normal	Normal	Normal	—
II	A l'As <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	Normal	Normal	—
III	Enzymatique	Déchaulage nul Confit très court Picklage normal	Normal	Les peaux sont séchées avant le dérayage
IV	Normal	Traitement au Na <sub>2</sub> S <sub>3</sub> O <sub>3</sub> avant pickl. reste normal	Normal	Surpicklage
V	Normal	Normal	Normal	Sans gambier
VI	Normal	Normal	Tannage avec Chromethan cryst.	—
VII	Normal	Normal	Tannage masqué au formiate	—
VIII	Normal	Normal	Tannage masqué au phtalate	—
IX	Normal	Normal	Tannage combiné chrome-formol	—
X	Normal	Normal	Prétannage au chrome (0,5 % Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) Tan. normal	—
XI	Normal	Normal	Tannage avec liqueur réduite au glucose. (red. renversée).	—
XII	Normal	Normal	Tan. avec liqueur réduite au bourrier de dérayage	—
XIII	Méthode Fabrique			—
XIV	Méthode Fabrique			Cadrage pour première sèche
0	Peau Brute			—

*Variation sur tannage: 5***Essai IX — Tannage combiné chrome formol**

On donne deux fois à 30 min. d'intervalle 3,4 % d'alun de chrome basifié à 33,3 %. Après 30 min. de foulonnage on ajoute par l'axe creux une solution de 6,8 % d'alun de chrome basifié à 33,3 % à laquelle on a ajouté 0,5 % de formol (40 %). On foulonne 3 h., on basifie avec 0,7 % de soude calc., on foulonne 2 h. encore et on laisse les peaux dans le foulon pour la nuit. (Les pourcentages s'entendent sur poids en tripe).

*Neutralisation:* On ne rince pas les cuirs avant neutralisation, pour ne pas subir de perte de formaldéhyde, mais on neutralise avec 2,3 % de bicarbonate, sur poids dérayé, pendant 2 h.

*Variation sur tannage: 6***Essai X — Prétannage au chrome**

On prétanne dans 120 % d'eau, 2 % de sel et 3,4 % d'alun de chrome (basifié à 33,3 %) durant 2 h.. En bain neuf, 100 % d'eau, on ajoute en une fois 17 % d'alun de chrome basifié à 42 %. On foulonne 2 h. et on basifie avec 0,1 % de bicarbonate de soude, on foulonne 2 h. encore. On laisse la nuit dans le foulon; pour obtenir la résistance à la cuisson, on donne 0,23 % de soude calc., on foulonne 2 h. et on met sur chevalet pour 24 h.. (Les pourcentages s'entendent sur poids en tripe).

*Variation sur tannage: 7***Essai XI — Tannage avec liqueur réduite par ajout d'acide au mélange bichromate-réducteur.**

*Méthode de réduction:* 10 kg. de bichromate de sodium et 2,5 kg. de glucose sont dissous dans 20 kg d'eau On ajoute à cette solution 10 kg. d'acide sulfurique à 66°Bé.— La réduction est complète en 20 minutes. L'ajout d'acide dure 7 minutes. On laisse reposer 20 heures la solution. avant de la diluer à une concentration de 10 % de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Ce genre de réduction libère la plus petite quantité de formaldéhyde et la plus grande quantité d'acides [36].

On opère comme pour le tannage normal.

*Variation sur tannage: 8*

**Essai XII — Tannage avec liqueur réduite au bourrier de dérayage et à la mélasse.**

*Méthode de réduction:* 10 kg. de bichromate de sodium, 2,5 kg. de bourrier de dérayage (humidité 63 %), 15 litres d'eau et 11 kg. d'acide sulfurique à 66° Bé sont mêlés et agités de temps en temps. Après 2 h, on ajoute 2,5 kg. de mélasse pour compléter la réduction. On laisse reposer la solution 20 h, puis on la dilue pour avoir une solution à 10 % de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Basicité obtenu = 39 %. On ajoute de l'acide sulfurique pour obtenir la basicité de 33,3 %.

L'emploi de bourrier de dérayage<sup>[17]</sup> et de la mélasse<sup>[8]</sup> pour la réduction donne une liqueur de chrome masquée. Différents brevets ont été pris pour la réduction du bichromate avec les déchets de fabrications<sup>[2,15]</sup>; Gustavson<sup>[9]</sup> prétend pourtant que ce procédé n'a pas trouvé d'applications pratiques; nous pouvons pourtant affirmer qu'en Orient et en Autriche cette méthode est toujours appliquée.

On opère comme pour le tannage normal, seulement on ajoute 0,23 % de soude calc. (sur poids en tripe) pour obtenir la résistance à la cuisson.

**Essai XIII — Méthode fabrique**

Les cuirs ont été fabriqués suivant le mode de travail des tanneries Danon-Menda.— La quantité de chrome employée est 3,4 % de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (sur poids en tripe). La liqueur tannante est préparée par réduction du bichromate à la mélasse.

*Variation sur la méthode fabrique: 1*

**Essai XIV — Méthode fabrique avec sèche sous tension**

Tout a été fait comme à l'essai XIII, seulement on cadre les peaux après teinture pour la première sèche. On applique une force de 8 kg. entre la tête et la queue, entre les flancs opposés et les pattes. On sèche à 33°C.

Les 14 essais décrits, sont résumés au tableau I.

Tableau II

Pourcentage de la surface du cuir par rapport à la surface de la peau reverdie.

(Les chiffres entre paranthèses indiquent la surface moyenne d'une peau en dm<sup>2</sup>).

No Essai	Après reverdis- sage	Après pelai- nage	Avant déra- yage	Après tein- ture	Après cad- rage	Fini		Fini	Indice
						min.	max.		
I	100,0 (81,48)	80,4	87,0	90,0	90,0	79,0	86,5	81,8	3
II	100,0 <sup>a</sup> (74,40)	90,4	95,3	97,5	96,8	85,5	91,6	88,5	1
III	100,0 (75,75)	96,5	88,8*	93,5	91,0	79,0	85,4	82,5	2
IV	100,0 (86,30)	79,7	90,9	87,8	87,6	78,0	83,5	80,3	3
V	100,0 (82,56)	83,2	88,6	89,2	90,5	71,5	84,0	80,7	3
VI	100,0 (88,03)	77,5	93,0	88,8	83,7	75,0	80,0	77,6	5
VII	100,0 (85,50)	80,7	96,5	93,0	85,8	78,0	82,0	80,3	3
VIII	100,0 (87,06)	79,5	90,3	87,5	81,8	74,5	82,5	80,4	3
IX	100,0 (82,95)	80,0	89,5	87,5	86,4	74,5	83,5	79,5	4
X	100,0 (79,88)	80,7	92,1	91,1	90,4	77,0	89,0	82,2	2
XI	100,0 (76,40)	82,1	91,0	92,0	91,6	78,5	89,5	82,2	2
XII	100,0 (79,00)	79,9	88,5	89,8	89,2	75,0	85,0	80,9	3
XIII	100,0 (82,14)	80,6	91,0	92,2	87,8	76,0	86,8	78,8	4
XIV	100,0 (79,92)	80,2	91,1	91,0	93,3	84,0	89,3	87,6	1

\* Cette mesure a été prise après dérayage

#### IV — Mesures de la surface

Pour comparer l'influence des différentes opérations sur le rendement en surface du cuir, nous avons mesuré à chaque étape l'aire de la peau et du cuir, et avons illustré les résultats au tableau II. Les pourcentages se rapportent à la surface reverdie, qui est considérée 100,0 %. Les mesures ont été faites aux étapes suivantes :

a) Après reverdissage et égouttage pendant 4 h. en laissant les peaux sur chevalet, la peau est étendue sur une table de bois bien plate et horizontale. On rogne les coins de peau qui n'ont pas de valeur avant de mesurer, car c'est sur cette surface que l'on calculera les pourcentages de rendement.

b) Mesure de la surface en tripe, c'est-à-dire après pelainage mais avant déchaulage, confit, etc.

c) Mesure de la surface avant dérayage, mais après essorage et mise au vent.

d) Mesure de la surface après teinture, essorage et mise au vent.

e) Mesure de la surface après cadrage et rognage; le cuir est mis dans une chambre à environ 17°C et 67 % d'humidité relative pendant 4 jours, après quoi on effectue la mesure.

f) Mesure de la surface du cuir fini; le cuir est mis dans une chambre d'humidité relative  $67 \pm 2$  % et de température environ 30°C. pendant 10 jours; après quoi on le mesure.

Nous avons imaginé un système de valorisation des résultats: pour les rendements de 84,1 % et au dessus indice 1, de 84,0 à 82,1 % indice 2, de 82,0 à 80,1 % indice 3, de 80,0 à 78,1 % indice 4, de 78,0 et au-dessous indice 5.

Les plus grands rendements en surface sont pour le pelainage à l'As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>(II), et la sèche sous tension (XIV). Le plus faible rendement est pour les cuirs tannés au Chrometan cryst. (VI).

#### V — Mesures de l'épaisseur

Les mesures d'épaisseur ont été faites simultanément avec les mesures de la surface. L'épaisseur prise en considération est la moyenne entre l'épaisseur de la culé, du collet et des flancs. Les résultats sont illustrés au tableau III; les pourcentages se rapportent à l'épaisseur reverdie considérée 100,0 %.

**Tableau III**

**Pourcentage de l'épaisseur du cuir par rapport à l'épaisseur de la peau reverdie.**

*(Les chiffres entre parenthèses indiquent l'épaisseur moyenne d'une peau en mm)*

No. Essai	Après reverdis-sage	Après pelainage	Avant dérayage	Après teinture	Après cadrage	Fin	Indice
I	100,0 (1,85)	107,0	69,3	64,5	51,6	46,2	5
II	100,0 (1,88)	88,8	70,3	64,8	50,0	46,8	5
III	100,0 (1,73)	80,8	69,3*	70,4	53,2	48,5	4
IV	100,0 (1,57)	131,0	79,0	73,3	61,8	58,0	1
V	100,0 (1,80)	105,0	71,1	63,4	52,2	47,8	5
VI	100,0 (1,65)	105,0	61,8	57,9	53,4	48,5	4
VII	100,0 (1,55)	113,0	70,3	58,5	53,0	50,3	4
VIII	100,0 (1,53)	104,5	75,1	70,0	57,5	52,9	3
IX	100,0 (1,49)	120,8	85,9	72,9	64,5	57,1	1
X	100,0 (1,69)	118,3	79,8	68,0	55,0	51,4	3
XI	100,0 (1,58)	122,0	80,5	72,8	57,0	53,8	3
XII	100,0 (1,50)	125,0	81,3	76,5	61,4	56,7	2
XIII	100,0 (1,59)	124,5	77,4	73,5	66,5	59,1	1
XIV	100,0 (1,66)	120,5	74,6	68,2	47,0	48,8	4

\* Cette mesure a été prise après dérayage.

**Tableau IV**

Pourcentage du poids du cuir par rapport au poids de la  
peau reverdie.

(Les chiffres entre parenthèses indiquent le poids moyen  
d'une peau en kg).

No. Essai	Avant trempe	Après reverdis- sage	Après pelainage	Avant dérayage	Après teinture	Après cadrage	Indice
I	60,0	100,0 (2,00)	104,8	93,5	62,5	20,0	3
II	63,5	100,0 (1,88)	93,4	92,8	73,3	22,9	1
III	66,5	100,0 (1,79)	78,2	90,7	70,4	23,4	1
IV	54,5	100,0 (2,19)	107,5	86,0	63,9	19,2	3
V	54,5	100,0 (2,20)	101,9	79,5	51,1	17,7	5
VI	57,4	100,0 (2,16)	116,5	78,7	44,1*	19,1	3
VII	54,2	100,0 (2,25)	111,0	76,6	42,7*	18,0	5
VIII	56,3	100,0 (2,00)	109,3	84,2	43,8*	19,3	3
IX	56,3	100,0 (2,00)	103,7	78,0	43,8*	19,7	3
X	61,5	100,0 (1,94)	108,1	91,2	67,6	19,9	3
XI	67,2	100,0 (1,77)	115,0	90,5	71,6	20,9	2
XII	64,5	100,0 (1,85)	102,6	89,2	71,6	20,3	2
XIII	62,5	100,0 (1,95)	106,2	92,8	70,5	20,5	2
XIV	63,4	100,0 (1,93)	105,0	92,2	65,4	19,2	3

\* Ces mesures ont été prises après dérayage.

Nous avons employé un système de valorisation, qui donne pour les rendements de 57,1 % et au-dessus indice 1, pour 57,0 à 54,1 % indice 2, pour 54,0 à 51,1 % indice 3, pour 51,0 à 48,1 % indice 4, pour 48,0 % et au-dessus indice 5.

Les plus grands rendements en épaisseur sont pour la méthode fabrique (XIII), les cuirs traités au  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  avant picklage (IV) et pour le tannage combiné chrome formol (IX). Les plus faibles rendements sont pour les essais normaux (I et V) et pour les cuirs épilés à l' $\text{As}_2\text{S}_3$ .

### VII — Mesures du poids

Les résultats des mesures du poids sont illustrés au tableau IV. Les pourcentages se rapportent au poids reverdie qui est considéré 100,0 %.

Le système de valorisation employé donne pour les rendements de 21,1 % et au-dessus indice 1, pour 21,0 à 20,1 % indice 2, pour 20,0 à 19,1 % indice 3, pour 19,0 à 18,1 % indice 4, pour 18,0 % et au-dessous indice 5.

Les plus grands rendements en poids sont pour les cuirs épilés aux enzymes (III) et à l' $\text{As}_2\text{S}_3$  (IV). Les plus petits rendements sont pour la méthode normale sans gambier (V) et pour le tannage masqué au formiate (VII).

### VII — Estimation de la qualité des cuirs

La qualité du cuir étant étroitement liée au plein, à la mollesse, à l'état des flancs ainsi qu'à son aspect général, nous avons tenu compte de tous ces facteurs. Chaque estimation est notée avec un indice qui va de 1 à 5 suivant les qualités ascendantes du cuir et est la moyenne des 8 cuirs composant chaque série d'essai. Pour les indices du plein, de la mollesse et du toucher, de l'état des flancs, nous multiplions chaque indice par le facteur 20; tandis que pour l'aspect d'ensemble qui est une qualité plus importante nous employons le facteur 40. La somme des résultats ainsi obtenue est exprimée dans la colonne «Somme» du tableau V.

Le système de valorisation des résultats de la colonne Somme est le suivant: pour les sommes de 296 et au-dessus indice 1, pour 295 à 271 indice 2, pour 270 à 256 indice 3, pour 255 à 231 indice 4, pour 230 et au-dessous indice 5.



Tableau V.

Estimation de la qualité du cuir.

No. Essai	Le plein		Moelleux et toucher		Qualité des flancs		Aspect général		Somme	Indice général	
	Estimation	Indice	Estimation	Indice	Estimation	Indice	Estimation	Indice			
I	Un peu faible	2,5	Bon	4	Creux	2	Brillant. Fleur moyenne		3 <sup>-</sup>	290	2
II	Normal	3	Bon	4	Creux	2	Mate; finissage semble se casser, joli grain, fortes taches blanches.		1,5	240	4
III	Plein	4	Dure	1	Très creux	1,5	Brillant, finissage semble se casser. Finesse de fleur. Taches blanches		2,5	230	5
IV	Un peu faible	2,5	Mou	2	Très creux	1,5	Brillant, fleur serrée mais très creuse. Noir profond.		3	240	4
V	Un peu faible	2,5	Normal	3	Creux	2	Brillant, fleur assez bonne		3 <sup>+</sup>	270	3
VI	Un peu faible	2,5	Un peu dure	2	Très creux	1,5	Mate, mauvais grains. Taches blanches.		2,5	220	5
VII	Normal	3	Un peu mou	2,5	Creux	2	La fleur et le grain sont jolis.		3,5 <sup>+</sup>	290	2
VIII	Un peu faible	2,5	Un peu mou	2,5	Creux	2	Mate, fleur et grain sont jolis.		4	300	1
IX	Un peu faible	2,5	Bon	4	Un peu creux	2,5	Jolie fleur.		4	340	1
X	Faible	2	Normal	3	Creux	2	Brillant, jolie fleur; peau creuse.		2,5	240	4
XI	Un peu faible	2,5	Un peu mou	2,5	Creux	2	Brillant, jolie fleur, peau lisse.		3	260	3
XII	Un peu faible	2,5	Mou	2	Très creux	1,5	Brillant, fleur assez bonne, peu creuse, taches blanches.		4	280	2
XIII	Un peu faible	2,5	Normal	3	Creux	2	Mate, fleur un peu creuse. Taches blanches.		2,5	250	3
XIV	Normal	3	Normal	3	Creux	1,5	Mate, fleur relâchée, un peu creuse. Peau étendue sans nervelures.		3	270	3

Les meilleurs résultats sont pour le tannage combiné chromé-formol (IX) et pour le tannage masqué au phtalate (VIII). La plus mauvaise qualité a été obtenue avec le tannage au Chrometan cryst. (VI).

### VIII — Analyse chimique du cuir, dosage des liqueurs de tannage épuisées et méthodes employées

L'humidité, les cendres, le chrome [33], les matières grasses, le  $P_H$  de l'extrait à l'eau, l'indice de tannage, l'épuisement des liqueurs de tannage ont été dosés suivant les méthodes officielles de la «Soc. of Leather Tr. Chem.» [32] publiées en 1951.

Le dosage de la *silice* a été fait suivant la méthode normale d'analyse de silicates à l'acide chlorhydrique et à l'acide fluorhydrique.

Pour le dosage de l'*aluminium*, le filtrat de la silice est oxydé au  $Na_2O_2$  et filtré (le précipité contient le fer en  $Fe(OH)_3$  insoluble au  $NaOH$ . L'aluminium reste en solution sous forme d'aluminate). Le filtrat est concentré, acidifié à l' $HCl$  et précipité avec de l'ammoniaque, on fait bouillir quelques instants, on filtre. On lave le précipité avec une solution de  $NH_3 - NH_4NO_3$ . On le dissout à l' $HCl$  conc. on précipite à nouveau à l'urotropine à la température d'ébullition (méthode en usage à l'institut de Chimie Générale de l'Université d'Istanbul), on filtre et on lave le précipité avec une solution de  $NH_3 - NH_4NO_3$ . On calcine et on pèse en  $Al_2O_3$ .

On a déterminé le  $P_H$  de l'extrait à l'eau froide suivant la méthode de R. F. Innes [11] pour le cuir végétal, qui est admise comme officielle par le Soc. of Leather Tr. Chem.. On met en contact pendant 24 h. et en agitant de temps en temps 2 gr. de cuir taillé, avec 100 ccm. d'eau distillée à la température du laboratoire. A la fin de ce laps de temps on décante la liqueur et on détermine le pH électrométriquement.

Les résultats d'analyses sont illustrés au tableau VI, et sont calculés sur 14 % d'humidité.

Le contenu en *oxyde de chrome* varie entre 3,90 et 5,62 %. Le maximum est pour les cuirs tannés suivant la méthode fabrique (XIII et XIV).

Tableau VI.

Résultats d'analyses chimiques des cuirs, calculés sur 14 % d'humidité.

No. Essai	% D'humidité	% Cendres	% Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% SiO <sub>2</sub>	% Autres matières inorgan.	% Graisse	pH de l'extrait à l'eau	Indice de tan.	% Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> restant dans le bain	
I	17,25	6,14	4,87	0,10	0,58	1,09	1,15	4,0	5,90	45,5	
II	17,04	6,66	4,61	0,14	0,75	1,16	0,59	4,3	—	36,3	
III	16,82	8,84	5,25	0,18	0,96	2,45	0,52	3,9	—	42,6	
IV	15,67	6,78	4,55	0,16	0,74	1,33	1,05	4,2	—	50,6	
V	17,80	4,39	4,39	0,17	0,17	0,61	1,05	4,3	3,56	45,5	
VI	16,70	6,15	4,10	0,07	0,52	1,46	1,54	4,3	—	41,0	
VII	16,72	6,54	4,69	0,13	0,85	0,87	1,00	4,4	—	43,2	
VIII	16,46	5,82	4,03	0,13	0,65	1,01	1,07	4,0	—	41,1	
IX	17,10	6,41	4,35	0,13	0,71	1,22	1,51	4,1	—	39,2	
X	17,31	6,86	5,16	0,10	0,55	1,05	0,88	4,4	—	50,0	Prét. 49,2 Tan. 50,2
XI	18,08	5,09	3,90	0,11	0,37	0,71	1,00	4,0	—	38,5	
XII	16,76	6,02	4,24	0,12	0,58	1,03	0,91	4,3	—	37,9	
XIII	17,51	7,23	5,58	0,10	0,55	1,00	0,42	3,9	—	30,0	Prét. 34,6 Tan. 29,0
XIV	17,39	7,43	5,62	0,12	0,65	1,04	0,88	4,0	—	30,0	Prét. 34,6 Tan. 29,0
0	15,92	1,55	—	—	0,03	—	—	—	—	—	

Le contenu en *silice* varie entre 0,17 et 0,96 %. Le minimum est pour l'essai normal sans gambier (V). Dans la plus part des autres essais le contenu en silice varie dans le voisinage de la moyenne qui est de 0,62 %.

Le contenu en *oxyde d'aluminium* varie entre 0,07 et 0,18 %.

Les *autres matières inorganiques* sont calculées par la différence entre les cendres d'une part et le  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , l' $\text{Al}_2\text{O}_3$  et la  $\text{SiO}_2$  d'autre part.

La *graisse* extractible par l'éther de pétrole varie entre 0,42 et 1,54 %.

Le  $P_H$  de l'*extrait à l'eau* varie entre 3,9 et 4,4.

L'*épuiement des liqueurs de tannage* [35] est normale.

On a aussi, dosé l'humidité, les cendres et la silice de la peau brute (0). Les résultats obtenus concordent parfaitement avec ceux trouvés dans la littérature.

### IX — Examen physique du cuir

Nous avons déterminé la résistance à la rupture en  $\text{kg/cm}^2$ , l'allongement à la rupture en %, la résistance à la déchirure à la piqûre en  $\text{kg/cm}$ , le coefficient de perméabilité à l'air, l'absorption d'eau pour 2 et 24 h., sur des éprouvettes prélevées sur une moitié du cuir, l'autre moitié ayant été employée pour les dosages chimiques. Nous avons déterminé aussi (Chapitre X) la résistance à la cuisson, la dilatation et contraction à la chaleur des cuirs. Les résultats illustrés au tableau VII, sont la moyenne des résultats obtenus pour le croupon, le milieu et le collet du cuir. Pour la peau brute, l'examen a été fait sur le croupon seulement.

La *résistance à la rupture* et l'allongement ont été mesuré à l'aide de l'appareil de Schopper [24,25]. Le premier varie entre 319 et 570  $\text{kg/cm}^2$ . La plus grande résistance est pour le pelainage enzymatique (III) et pour le tannage masqué au phtalate (VIII). La plus faible résistance est pour le prétannage au chrome (X).

L'*allongement à la rupture* varie entre 35,1 et 78,2 %.

La *résistance à la déchirure à la piqûre* mesurée aussi à l'aide de l'appareil de Schopper, varie entre 66,9 et 113,8  $\text{kg/cm}$ .

Le *coefficient de perméabilité à l'air* mesuré suivant la méthode de Schopper [26], varie entre des limites très éloi-

gnées : 304-1500. La peau brute sèche a un coefficient presque nul.

L'absorption d'eau mesurée suivant la méthode Kubelka-Nemec [16] donne pour 2 h. une variation entre 66,6 et 106,1%. Pour 24 h., on a une variation entre 95,0 et 139,9%. Les cuirs sans retannage végétal (V) présentent la plus forte absorption en 24 h..

Les résultats obtenus pour la résistance à la rupture, l'allongement à la rupture sont tous conformes aux chiffres minimum

**Tableau VII**  
Résultats d'essais physiques.

No. Essai	Résistance à la rupture kg/cm <sup>2</sup>	Allongement à la rupture %	Résistance à la déchirure à la piqûre kg/cm	Coefficient de perméabilité à l'air	% Absorption d'eau	
					2 h.	24 h.
I	426	59,4	85,6	732	98,5	130,9
II	431	54,5	95,7	1171	97,4	126,2
III	570	35,1	78,9	1418	79,5	95,0
IV	425	55,1	113,8	1414	95,7	116,2
V	417	45,4	76,3	659	103,2	139,9
VI	396	73,3	64,9	304	70,3	99,0
VII	400	55,1	104,5	514	66,6	108,4
VIII	536	43,6	97,8	1109	76,9	108,9
IX	367	72,8	89,6	634	82,7	114,5
X	322	71,5	82,3	662	100,0	131,9
XI	341	56,4	109,0	666	106,1	136,9
XII	356	78,2	90,5	1134	101,2	124,5
XIII	319	61,2	81,9	1500	80,6	111,2
XIV	435	46,1	84,5	945	104,6	139,6
0	368	21,8	58,0	1,95	93,5	148,0

fixés pour le Box-Calf par le «Comité d'Organisation pour l'Industrie du cuir» (Période 1941-1947) en France[12]. Nous ne connaissons pas les normes Allemandes pour le Box-Calf, mais pourtant Herfeld [10] a fixé un critère de qualité suivant lequel les résultats obtenus pour nos 14 séries d'essais sont bons. Seule l'absorption d'eau est très grande.

**X — Epreuve de la résistance à la cuisson, de la dilatation et de la contraction du cuir chauffé dans l'eau.**

Un moyen très simple de contrôler la fin et la perfection du tannage au chrome, est l'essai de la résistance à la cuisson. Il faut noter que certains cuirs au chrome, malgré leur bonne qualité ne résistent pas à la cuisson.

**Tableau VIII**  
**Résistance à la cuisson et mesure de la dilatation et rétraction du cuir.**

No. Essai	% Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Dilatation		Temp. d'ébul. de l'eau en °C	Observations
		mm.	%		
I	4,37	1,75	2,75	96,7	Pas de contraction.
II	4,61	2,05	3,23	93,7	» » »
III	5,25	1,55	2,46	97,0	» » »
IV	4,55	2,20	3,49	97,0	» » «
V	4,39	1,89	2,97	96,0	» » »
VI	4,10	1,65	2,60	96,8	» » »
VII	4,69	1,92	3,02	96,2 97,0	Après 2'30" rétraction temp. 97°,7C Rétraction en mm 0,15-0,50 Retrac- tion en % 0,24-0,47.
VIII	4,03	1,45	2,28	96,8	Pas de contraction.
IX	4,35	2,10	3,30	96,4	» » »
X	5,16	2,00	3,15	96,2	» » »
XI	3,90	2,00	3,15	96,2	» » »
XII	4,24	2,15	3,38	96,4	» » »
XIII	5,58	2,53	3,98	96,6	» » »
XIV	5,62	1,53	2,41	96,4	» » »

Tension appliquée à la bande de cuir : 80 gr.  
P<sub>H</sub> de l'eau employée : 7-7,5  
Temps d'ébullition : 5 min.

Nous avons mesuré la température de contraction et la dilatation à la température d'ébullition des cuirs tannés dans le présent travail avec un appareil plus précis que l'appareil officiel

de «USA Methods of Sampling and Analysis» de la Am. Leather Chem. Ass. [1]. On employa comme liquide chauffant l'eau. Ces essais ne sont donc pas identifiés à ceux faits par Mac-Laughlin et Wilson H. R. [20] ainsi que par Bowes-Pressley-Robinson [3] dans une autoclave ou dans un bain chauffant eau-glycérine. Il faut noter aussi, que ses essais faits suivant la nomenclature des USA dans un milieu constant

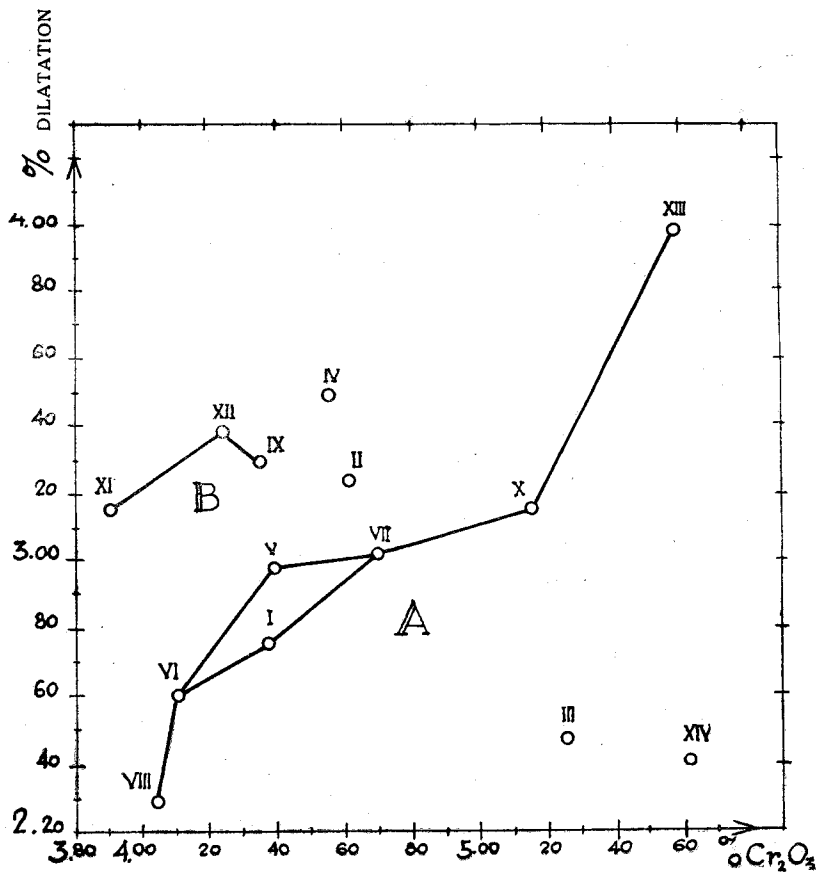


Fig. 2 — La courbe Dilatation = f (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

et déterminé, ne peuvent pas être comparés à l'épreuve à la cuisson primitive de la pratique industrielle dans de l'eau bouillante pendant une heure ; cette épreuve ne s'intéressant qu'à la rétraction.

Dans le tableau VIII, on voit qu'à part les cuirs à tannage masqué au formiate (VII), l'appareil qui est à même d'enregistrer

une contraction de moins de 0,05 mm., n'enregistre aucune après 5 min. d'ébullition de l'eau. La dilatation varie entre les différents essais de 2,28 à 3,98 %.

Si on trace une courbe  $Dilatation = f(Cr_2O_3)$ , nous obtenons la courbe très intéressante A (points VIII, VI, I, V (II), VII, X, XIII) qui montre que la dilatation augmente avec le contenu en chrome du cuir. Les points III et XIV, ne se trouvent pas sur la courbe A, car les cuirs de III sont séchés après tannage, et les cuirs de XIV sont séchés sous tension. Les points (XI, XII, IX) sur la courbe B, sont éloignés de la courbe A. On peut expliquer ça, par le fait que ces 3 cuirs au chrome subissent pendant le tannage l'influence du formol. Mais on doit considérer tout cela avec beaucoup de réserve. Le point IV se trouve aussi au-dessus de la courbe A, c'est la conséquence de l'emploi du  $Na_2S_2O_3$  et de la fixation du soufre.

Il serait très intéressant d'étudier attentivement et de plus près ces observations.

## XI — Observations et Discussions

1. On a observé que la disposition topographique des peaux durant le pelainage, influe considérablement sur le *rendement en surface du cuir*. On a trouvé une différence de 2,8 % après pelainage et de 1,9 % sur cuir fini, entre les peaux se trouvant au fond et à la surface du pelain. Les peaux du fond donnant toujours un plus grand rendement. On explique cela par le fait que dans un pelain pas bien agité, le fond contient plus de chaux et moins de sulfure de sodium que la surface, donc on a un pelainage plus énergique à la surface. Comme nous pouvons l'observer dans notre travail et Stather-Herfeld-Sohre<sup>[30]</sup> dans le leur, les cuirs ayant subi un pelainage énergique donnent un plus petit rendement en surface.

2. On observe une grande similitude entre la surface après pelainage et la surface finie. Les essais ayant subi un pelainage moins énergique accusent une moindre contraction après pelainage et leur rendement final est supérieur. En comparant les rendements en surface des cuirs sans et avec retannage au gambier (I et V), on observe un plus grand rendement pour les cuirs retannés au végétal. Ce qui concorde parfaitement avec les conclusions de Gustavson<sup>[7]</sup> et Stather-Herfeld-Sohre<sup>[28]</sup>. - Il est remarquable de voir que même un faible



retannage végétal, comme nous avons fait, influe favorablement sur le rendement en surface. Jusqu'à présent les travaux antérieurs, précédemment mentionnés, avaient été fait avec des retannages beaucoup plus fort. - Donc *un pelainage moins énergétique et un retannage végétal donneraient un plus grand rendement au surface.*

3. Les peaux en tripes après *épilage aux enzymes* (III) et mises en coudreuse pour déchaugé et confit, ne dégorgent pas de matières alcalines, la coupe présente un  $P_H$  de 8 environ (faible coloration à la phénolphtaléine). On a considéré inutile l'ajout d'un déchaulant quelconque. Les tripes ayant aussi l'aspect confite, on se contente d'un confit de 15 min. Mais au picklage [malgré avoir calculé le poids en tripe 40 % en plus (voir page 7)] on donne la quantité habituelle d'acide, et malgré cela, à la fin de l'opération le  $P_H$  du bain est 5,5. Après les chaulages normaux, le  $P_H$  varie au picklage entre 3,5 et 3,8

Nous essayons d'expliquer cela de la manière suivante : Le pelainage enzymatique hidrolisant le collagène en polypeptides et aminoacides ceux-ci forment un système tampon au  $P_H$  5,5 et empêchent l'abaissement du  $P_H$ .

On peut donner une seconde explication : suivant les travaux de Theis et Jacoby<sup>[37]</sup>, nous voyons que pour un  $P_H$  inférieur au point isoélectrique du collagène, la quantité d'acide nécessaire pour obtenir le même  $P_H$  avec du collagène, l'un traité au KCl et l'autre au  $CaCl_2$ , le premier nécessite plus d'acide que le second. Dans nos essais, nous avons au chaulage normal des sels de calcium, tandis que pour le pelain enzymatique, nous avons dans le second bain uniquement des sels de sodium (même groupe que le potassium).

4. On observe que seules les peaux ayant subies un pelainage faible accusent en *gonflement* de moins de 100,0 %. Les cuirs séchés sous tension (XIV) subissent un certain épaissement après finissage provenant du réarrangement des fibres pendant les opérations de finissage.

5. Les cuirs épilés à l' $As_2S_3$  (II) présentent un plus grand rendement en poids provenant de la faible digestion dermique au pelainage. Les cuirs à retannage végétal donnent un plus grand rendement en poids (I et V); il est connu, que le retannage végétal augmente le rendement en poids, mais je crois que c'est nouveau qu'on observe qu'un retannage si faible ait une influence si caractéristique.

6. La qualité des essais effectués peut-être aisément améliorée en adaptant entre elles les différentes opérations de fabrication, et si l'épaisseur des peaux dans un même lot est plus uniforme. Presque tous les cuirs sont faibles vu la provenance plate de la peau brute.

7\*. Pour le dosage de l'aluminium, nous avons tout d'abord employé la méthode off. SLTC [34] qui recommande après l'oxydation des cendres au  $\text{Na}_2\text{O}_2$  et la dissolution dans l'eau de filtrer. Le fer reste sur le filtre en  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  insoluble, et l'aluminium est filtré en aluminat avec le chromate. La solution obtenue est acidifiée à l' $\text{HCl}$  puis précipitée avec de l'ammoniaque et bouillie. On filtre et on lave avec une solution d'ammoniaque très étendue. Le précipité est calciné et pesé en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . En travaillant ainsi, nous avons obtenu des résultats très grands et changeants pour l' $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; nous avons douté la présence de la silice que nous dosâmes suivant les méthodes à l'acide chlorhydrique et à l'acide fluorhydrique.

Nous avons trouvé (tableau VI) que les cuirs à retannage au gambier donnent 0,6-0,7 % de  $\text{SiO}_2$ , tandis que les cuirs au chrome pur ne contiennent que 0,17 % de  $\text{SiO}_2$  et la peau brute sèche 0,03 %, ce qui correspond au chiffre trouvé dans la littérature [19,27] (0,015 % pour la peau de veau sèche).

Ce n'est donc ni de la peau brute ni de la chaux que provient la silice. Peut-être la formation de gelée, entre les groupes  $-\text{OH}$  du gambier et la silice colloïdale se trouvant dans l'eau employée, en serait la cause [9a].

Pourtant même après la séparation de la silice les résultats pour l'aluminium ne sont pas satisfaisants; c'est seulement avec deux précipitations que l'on a obtenu des chiffres concordants (tableau IX).

Tableau IX

Résultats du dosage de l'aluminium en %	
Simple précipitation	Dissolution et seconde précipitation
0,44	0,09
0,42	0,07
0,46	0,13
0,46	0,12
0,39	0,10
0,37	0,14
0,24	0,13
0,52—0,73—0,27	0,10—0,15—0,09

\* A été rapporté par le Prof. Dr. O. Gerngross le 9.XI.954, au Congrès de Vienne pour la Chimie de la Tannerie et la Technique du Cuir.

Au tableau IX on observe la non concordance des résultats obtenus par simple précipitation et la régularité des pourcentages en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  obtenu par la méthode à deux précipitations de l'aluminium. La différence pour un même échantillon, sur la même ligne 0,09 et 0,15 % est de l'ordre du dix millième et est attribuable à la sensibilité de la balance.

Innes et Sheppard<sup>[12]</sup>, ont aussi des doutes sur la méthode officielle du dosage de l'aluminium. Les résultats de Wilson et Lines<sup>[40]</sup> Wilson et Gallun<sup>[38]</sup> qui trouvent 1,2 et 1,4 % d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  dans les cuirs au chrome nous paraissent excessifs, vu que seul un tannage combiné chrome-aluminium pourrait donner de pareils résultats. Les chiffres de Staher-Herfeld-Sohre<sup>[28]</sup> sont légèrement supérieurs aux nôtres (0,1 — 0,3 %), cela provient sans doute de l'interférence de matières étrangères pendant la précipitation de l'aluminium.

Il est donc indispensable d'éliminer quantitativement la silice et de précipiter deux fois l'aluminium pour avoir des résultats exacts.

Dans la littérature seul le livre de Meunier et Vaney «La Tannerie»<sup>[14]</sup> traite du dosage de la silice pour les cuirs non tannés au chrome, et Geasch<sup>[5]</sup> donne une méthode de dosage de la silice pour les cuirs tannés au zirconium.

Au dosage de la *graisse*, nous trouvons à l'analyse une quantité supérieure au double de matières grasses extractibles pour les cuirs séchés sous tension (XIV) par rapport à ceux séchés normalement (XIII). Cela doit-être la conséquence du cadrage qui élargissant les pores rend l'extraction des matières grasses plus complète.

Les cuirs à pelainage enzymatique (III) donnent, à l'analyse une très forte quantité de cendres et de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  qui est le résultat de la sèche après tannage, qui occasionna une accumulation de sels entre les fibres.

Au tannage combiné chrome-formol (IX), malgré avoir donné seulement 2 % de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  sur poids en tripe, le cuir a un pourcentage élevé en *oxyde de chrome* (4,35 %); ce qui confirme, jusqu'à un certain degré les travaux de l'Institut de Lyon<sup>[21]</sup>: «le tannage préliminaire au formol permet de réaliser une importante économie en sels de chrome pour certaines fabrications et en particulier pour le box-calf».

**Tab**  
**Tableau synthétique**

No. Essai	Nom des Essais	Indice de				Oxyde de chrome dans le cuir	Epuisement des liqu. de tannage
		Rend. en surface	Rend. en épais.	Rend. en poids	Qualité comm.		
I	Normal	3	5	3	2	—	—
II	Pelainage à l'As <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	1	5	1	4	—	bon
III	Pelainage enzymatique	2	4	1	5	haut	—
IV	Traitement avant picklage au N <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3	1	3	4	—	mauvais
V	Normal sans gambier	3	5	5	3	—	—
VI	Chromethan cryst.	5	4	3	5	—	—
VII	Tannage masqué au formiate	3	4	5	2	—	—
VIII	Tannage masqué au phtalate	3	3	3	1	bas	—
IX	Tannage combiné chrome-formol	4	1	3	1	—	—
X	Prétannage au chrome	2	3	3	4	haut	mauvais
XI	Tannage avec liqueur à réduction renversée.	2	3	2	3	bas	bon
XII	Tannage avec liqueur réduite au bourrier de dérayage.	3	2	2	2	—	bon
XIII	Méthode Fabrique	4	1	2	3	très haut	très bon
XIV	Méthode fabrique avec cadrage pour sèche	1	4	3	3	très haut	très bon
0	Peau Brute	—	—	—	—	—	—

leau X  
des résultats.

Résistance à la rupture	Allongement à la rupture	Résistance à la déchirure à la piqure.	Perméabilité à l'air	Absorption d'eau	Résistance à la cuisson	Dilatation à l'ébullition	No. Essai
—	—	—	—	grande	parfaite	—	I
—	—	—	grande	—	—	—	II
très bonne	petit	—	très grande	—	—	petite	III
—	—	très haut	très grande	—	—	—	IV
—	assez petit	—	—	très grande	—	—	V
—	grand	bas	très petite	petite	—	—	VI
—	—	haut	petite	—	rétraction	—	VII
très bonne	assez petit	—	—	—	parfaite	petite	VIII
—	grand	—	—	—	—	—	IX
mauvaise	grand	—	—	grande	—	—	X
—	—	haut	—	très grande	—	—	XI
—	grand	—	grande	—	—	—	XII
mauvaise	—	—	très grande	—	—	grande	XIII
—	assez petit	—	grande	très grande	—	petite	XIV
—	très petit	très bas	nul	très grande	—	—	0

8. La sèche après tannage des cuirs épilés aux enzymes (III) ne permet pas de dire si les résultats obtenus proviennent du pelainage, de la sèche ou de la combinaison des deux facteurs, de même que pour les cuirs traités au  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  (IV) qui ont subi un surpicklage.

9. La sèche sous tension (XIV) agrandit la résistance à la rupture de 36 % et diminue l'allongement de 25 %, ce qui confirme les travaux de *Mitton et Nattra s* [22]. Ceci provient du réalignement des fibres du cuir dans le sens de la tension.

La grande *absorption d'eau* observée dans tous les essais provient probablement de la petite quantité de graisse contenue dans le cuir. La tension appliquée pendant la sèche (XIV) provoque une dilatation des pores et l'absorption d'eau en est augmentée. Le très faible retannage végétal diminue sensiblement l'absorption d'eau (I et V).

## XII — Tableau général et Conclusions

Considérant que le rendement en surface, la qualité commerciale et l'aspect, ainsi que la résistance à la rupture sont les trois plus importantes caractéristiques du cuir, nous pouvons synthétiser les résultats comme suit (tableau X):

Les cuirs épilés à l'arsénic (II), donnent le plus grand rendement en surface avec 88,5 % en même temps qu'une bonne résistance à la rupture; malgré cela l'aspect du cuir laisse beaucoup à désirer. Un autre essai qui donne un rendement en surface à peu près similaire (87,6 %), sont les cuirs séchés sous tension après tannage, teinture et nourriture (XIV), l'aspect général de ceux-ci bien que meilleur que ceux de l'essai II, n'est pas complètement satisfaisant, la résistance à la rupture est assez bonne. Les cuirs tannés avec du chrome masqué au phtalate (VIII), possèdent à notre avis la meilleure qualité; malgré un rendement en surface moyen (80,4 %), l'aspect du cuir est très bon et est similaire aux cuirs de meilleure qualité, sa résistance à la rupture est aussi très grande (536 kg/cm<sup>2</sup>).

Après ces travaux préliminaires, il serait très intéressant de combiner différentes méthodes et obtenir un cuir fini possédant des qualités optimas quand au rendement en surface, à l'aspect, à la résistance à la rupture, etc..

## XIII — Remerciements

Nous remercions bien sincèrement le Prof. Dr. O. Gerngross (Ankara) de nous avoir proposé ce thème comme thèse de doctorat et pour l'aide constante qu'il a apportée à ce travail, le Professeur Dr. G Schiemann (Istanbul) pour avoir mis à notre disposition leur section d'essai, matériaux et laboratoires. Nos remerciements vont aussi au Professeur Dr. A. Küntzel, (Darmstadt), chez qui ont été fait les essais physiques et au Dipl. Ing. İ. Ayiter (Ankara) pour les essais de dilatation qu'il a fait vu le manque d'appareils indispensables chez nous à Istanbul.

## XIV. Bibliographie

- [1] ALCA: J. Am. Leather Chemists Assoc. 36, 682 (1941).
- [2] Blockey J. R., Walker and Sons.: Br. P. 131772 (1918) J. Am. Leather Chemists Assoc. 15, 27 (1920).
- [3] Bowes, J. H., Davies H. M., Pressley T. A., Robinson C.: Jour. Int. Soc. Leather Trades Chem. 31, 236, (1917).
- [4] Eitel K.: Österr. Leder-Ztg 7,57 (1952).
- [5] Geasch M. Ph.: Bull. Ass. Française des Chim. de l'Ind. du Cuir: 11,188 (1952).
- [6] Green G.H.: Jour. Soc. Leather Trades Chem. 36,127 (1942).
- [7] Gustavson K. H.: Bergmann Grassmann, Handbuch der Gerbereichemie u. Leder Fabrikation II/2, 597 (1939).
- [8] Gustavson K.H.: op. cit. 201.
- [9] Gustavson K.H.: op. cit. 207.
- [9a] Henglein F. A.: Revue de la faculté des sciences de l'Université d'Istanbul, Série A, XVIII, 276 (1953).
- [10] Herfeld H.: «Die Qualitätsbeurteilung von Leder, Lederaustauschwerkstoffen und Lederbehandlungsmitteln» Berlin (1950).
- [11] Innes R. F.: Jour. Int. Soc. Leather Trades Chem. 12,256 (1928) Official Methods SLTC, page 92 (1951).
- [12] Innes R. F., Sheppard W. L.: Jour. Soc. Leather Trades Chem. 34,460 (1950).
- [13] Jamet A.: Meunier L. Vaney C. «La Tannerie» tome I, Paris (1951).
- [14] Jamet A.: op. cit 663.
- [15] Kauschke P.: Germ. P. 265518 (1914) - Collegium 88 (1917)
- [16] Kubelka V., Nemec VI. «Gerbereichemisches Taschenbuch» 281, Dresden - Leipzig (1913).
- [17] Lamb M. C., Mezey E.: «Die Chromleder Fabrikation» 99.
- [18] Levy D. L.: U. S. P. 1742514 (1927)-Collegium 299 (1932)-Germ. P. 532328 (1929) - Collegium 796 (1931).

- [19] McLaughlin G. D., Theis E. R.: J. Am. Leather Chemists Assoc. 19,428 (1924).
- [20] McLaughlin G. D., Wilson H. R.: J. Am. Leather Chemists Assoc. 40,267 (1945).
- [21] Meunier L., Vaney C.: «La Tannerie» tome I, 830, Paris 1951
- [22] Mitton R. G., Nattras E. F.: J. Soc. Leather Trades Chemists. 34,299(1950).
- [23] Röhm O.: Germ. P. 268873 (1910) - Collegium 86 (1914) - Brit. P. 18770 (1911) - Am. P. 1032011 (1911) - Collegium 874 (1913) - Germ. P. 386017 (1919) - Collegium 30,141 (1924) - Brit.P. 153079 (1920).
- [24] Schopper: «Gerbereichemisches Taschenbuch» 278 Dresden - Leipzig (1943).
- [25] Schopper: op. cit. 275.
- [26] Schopper: op. cit. 286.
- [27] Schultz H.: Pflügers Arch. Ges. Physiol. 84,67 (1091).
- [28] Stather F., Herfeld H., Sohre K.: Ges. Abhandlung des Deutsch. Leder-Inst. Freiberg/Sa 3-23 Fasc. 6 (1951).
- [29] Stather F., Herfeld H., Sohre K.: op. cit. 17.
- [30] Stather F., Herfeld H., Sohre K.: op. cit. 22.
- [31] Stather F., Herfeld H., Hartung W.: Ges. Abhandlung des Deutsch. Leder-Inst. Freiberg/sa. Fasc. 9, 3-21 (1953).
- [32] Soc. of Leather Trades Chemists «Official Methods of Analysis of the SLTC» Croydon (1951.) page 100 et suivantes.
- [33] Soc. of Leather Trades Chemists op. cit. 100.
- [34] Soc. of Leather Trades Chemists op. cit. 106.
- [35] Soc. of Leather Trades Chemists op. cit. 114.
- [36] Theis E. R.: J. Am. Leather Chemists Assoc. 29,431 (1934) - 30,478 (1935)-30, 600 (1935) - 32,424 (1937)-31,397 (1939) - 34,461, 705, 709 (1939).
- [37] Theis E. R., Jacoby T. F.: «The Chemistry of the Leather Manufacture» New-York (1945) page 107-112, 117.
- [38] Wilson J. A., Gallun A. F. Jr.: Ind. Eng. Chem. 16,268 (1924).
- [39] Wilson J. A., Kern E. J.: «The Chemistry of Leather Manufacture» tome II 1108, New-york (1929).
- [40] Wilson J. A., Lines G. O.: «The Chem. of the Leather Manuf.» (1929) 1044-1055.
- [41] Wudich W.: Das Leder 2, 242 (1951).



La Revue "Communications de la Faculté des Sciences de l'Université d'Ankara," est une publication englobant toutes les disciplines scientifiques représentées à la Faculté : Mathématiques pures et appliquées, Astronomie, Physique et Chimie théoriques, expérimentales et techniques, Géologie, Botanique et Zoologie.

La Revue, les tomes I, II, III exceptés, comprend trois séries :

Série A : Mathématiques-Physique.

Série B : Chimie.

Série C : Sciences naturelles.

En principe, la Revue est réservée aux mémoires originaux des membres de la Faculté. Elle accepte cependant, dans la mesure de la place disponible, les communications des savants étrangers. Les langues allemande, anglaise et française sont admises indifféremment. Les articles devront être accompagnés d'un bref sommaire en langue turque.

**Adresse :**

*Fen Fakültesi Mecmuası, Fen Fakültesi, Ankara.*

*Comité de Rédaction de la Série B :*

*B. V. Enüstün*

*M. Okay*

*B. Baysal*