

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
Ecole Nationale Polytechnique

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

DEPARTEMENT DE GENIE CHIMIQUE

PROJET DE FIN D'ETUDES
THEME

**EXTRACTION DES TANINS DE L'ECORCE DE PIN D'ALEP
APPLICATION AU TANNAGE**

Proposé par :

Mme R. DERRICHE

Etudié par :

Mr Y. TAOUINET

Dirigé par :

Mme R. DERRICHE

Mr M. HACHEMI

PROMOTION JUIN 2003

DEDICACES



A la mémoire de ma très chère grand-mère.

A la mémoire de mon oncle Abd Alah.

Que dieu les accueille en son vaste paradis

A ma très chère mère, A mon très cher père, pour la confiance, l'amour, la tendresse, le soutien, les encouragements et les sacrifices qu'ils n'ont cessé de me confier ; je leur serai toujours reconnaissant.

Que dieu les garde éternellement heureux.

A mes grands-parents pour leurs prières.

A mes deux très chères sœurs : Zina et Halima.

A mes très chers frères : Nadjib, Amine et Nabil.

A toutes mes tantes et à tous mes oncles paternels et maternels.

A tous mes amis : Nadjib, Mohammed, Kader, Mehdi.

Je leur dédie ce mémoire, et je leur souhaite à tous une longue et heureuse vie.

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au laboratoire de valorisation des ressources végétales Algériennes du département de génie chimique de l'Ecole nationale polytechnique d'Alger, sous la direction de madame R .DERRICHE, maître de conférence à l'ENP ; qu'elle trouve l'expression de mes éminentes considérations et ma profonde gratitude tout en apportant le témoignage de ma reconnaissance pour ses précieux conseils, son aide constante et sa bienveillante attention qu'elle n'a cessé de me prodiguer pour mener à bien ce travail.

Je voudrais également exprimer mes plus vifs remerciements et toute ma gratitude à Monsieur M. HACHEMI, Maître de conférence à l'université de BOUMERDES, pour ces nombreux conseils, ses suggestions d'une constante bienveillance ainsi que ses encouragements qui ont contribué au bon déroulement de ce travail.

Je suis particulièrement heureux de remercier Monsieur A. SELATNIA pour m'avoir fait l'honneur d'accepter la présidence du jury.

Tous mes remerciements s'adressent également à Monsieur T. AHMED ZAÏD maître de conférences à l'E.N.P, et Madame S. CHARHARI, Maîtres de conférence à ENP pour avoir accepté de juger ce travail et de me faire le privilège de faire partie de ce jury, ainsi que pour leur disponibilité et leur aide précieuse.

Ce travail ne serait achevé sans la contribution de Monsieur M. BOUMENDIL , qu'il trouve ici mes remerciements les plus distingués, ma gratitude et ma profonde reconnaissance pour tous ce qu'il a fait pour moi.

Par le biais de ce modeste travail je tiens à remercier toutes les personnes ayant contribué de près ou de loin à sa réalisation et en particulier Monsieur H. LOUNICI, Monsieur R. KERBACHI du département génie de l'environnement de l'Ecole Nationale Polytechnique, qui ont bien voulu apporter leurs aide matérielle afin que je puisse réaliser à terme toutes les expériences ; Monsieur E.H. BENYOUSSEF, maître de conférences à l'E.N.P., Monsieur O. HADJADJ-AOUL, maître de conférences à l'E.N.P, Monsieur L. KESSILI, et tout le personnel de la tannerie mégisserie TAMEG de ROUIBA.

Je tiens à témoigner de ma profonde reconnaissance à mes parents, pour les sacrifices, la compréhension et le soutien sans failles qu'ils m'apportent depuis toujours.

Je remercie mes frères et sœurs, Nadjib, Amine, Nabil, Halima et Zina ; mes amis, Kader, Nabil, Lamia, Radia, Soraya, Abdellatif, Midou, Kahina, Salim, Mehdi, pour leur aide précieuse.

Enfin, ne pouvant citer toutes celles et ceux qui m'ont été d'un apport petit ou grand, à l'occasion de ce travail, je leur adresse ici, mes remerciements les plus sincères.

يتمثل الهدف من هذه الدراسة في تطبيق الدباغ المستخلص من قشرة شجرة الصنوبر الحلبي، من أجل دباغة الجلود، إضافة إلى تحديد الخصائص الكيميائية للجلود المدبوغة. الاستخلاص بثلاث مذيبات مختلفة مكن من تحديد المذيب الأكثر فعالية (أسيتون/ماء) بنسبة 75/25، الذي يمنح مردود قدره 47% خلال ثلاث ساعات.

تم التحقق من فعالية الدباغة بعدم تأثر الجلود في درجة حرارة 70 °م. وقد بين التحليل الكيميائي للجلود المدبوغة بأنها تستجيب للمعايير الدولية.

الكلمات المفتاحية: الدباغ، قشرة، الصنوبر الحلبي، استخلاص، دباغة.

ABSTRACT

The object of this study is the application of tannins extracted from the bark of Alep's pine (*Pinus Halepensis* Mill) for the tanning of skins, as well as the chemical characterization of skins obtained.

The extraction with three solvents allowed choosing the solvent water / acetone: 25/75 which gives a yield of 47 % during three hours.

The tanning of skins was verified by their resistance to the shrinkage in a temperature of 70°C.

A chemical analysis shows that the obtained Leathers answer international standards.

Keywords: Tannins, Bark, Alep's pine, Extraction, Tanning.

RESUME

L'objet de cette étude consiste en l'application des tanins extraits de l'écorce de pin d'Alep pour le tannage des peaux, ainsi que la caractérisation chimique des peaux obtenus.

L'extraction avec trois solvants a permis de choisir le solvant eau/acétone : 25/75 qui donne un rendement de 47% en trois heures.

Le tannage des peaux a été vérifié par leur résistance à la rétraction à une température de 70°C.

Une analyse chimique a montrée que les cuirs obtenus répondent aux normes internationales.

Mots clé : Tanins, Ecorce, Pin d'Alep, Extraction, Tannage.

Sommaire

Introduction Générale	1
------------------------------	----------

Partie Bibliographique

Chapitre I : La matière végétale : Le pin d'Alep

I. Généralités sur les pins	2
1. Pin à feuilles solitaires	2
2. Pins à deux aiguilles réunies dans la même gaine	3
3. Pin à trois feuilles réunies dans la même gaine	4
4. Pins généralement à cinq feuilles réunies dans la même gaine	4
II. Généralités sur le pin d'Alep	5
III. Le pin d'Alep	5
1. Classification	5
2. Historique	6
3. Description botanique	6
4. Localisation géographique	7
5. Description du pin d'Alep	7
6. Caractères dendrologiques et forestiers du pin d'Alep	8
7. Caractères biologiques, exigences climatiques et édaphiques	9
8. Le pin d'Alep en Algérie	10
9. Localisation géographique en Algérie	10
10. Evolution de la superficie du pin d'Alep en Algérie	11
11. Ecorçage du pin d'Alep	12
12. Valorisation de l'écorce	12

Chapitre II : Les tanins végétaux

I. Historique	13
II. Origine et localisation des tanins dans les plantes	14
III. Caractéristiques physiques des tanins	15
IV. Définition et classification	16
1. Tanins hydrolysables	16
a) Les tanins galliques ou gallo-tanins	17
b) Tanins ellagiques ou ellagitanins.	17
2. Tanins condensés	18
V. Propriétés physico-chimiques	21
VI. Caractérisation des tanins	22

VII. Dosage des tanins	22
VIII. Analyse des tanins	23
XI. Extraction des tanins et purification	26
X. Utilisation des tanins	26

Chapitre III : L'extraction des tanins

I. Introduction	28
II. Les procédés d'extraction solide -liquide	28
1. Extracteur à lit fixe ou immobile	29
2. Extracteur à lit mobile	29
3. Extracteurs à immersion	30
4. Extracteurs à agitation à charges dispersées ou en suspension	30
III. Mécanisme de l'extraction par solvants	30
IV. Facteurs intervenant dans l'extraction solide-liquide	31
1. La température	31
2. L'agitation du fluide	31
3. Le taux d'humidité	31
4. La nature du solvant	31
5. La durée d'extraction	31
6. Nature et état du solide et du soluté	31
V. L'extraction des tanins	32
VI. Procédés d'extraction du tanin	32
VII. Facteurs intervenant dans l'extraction des tanins	33
1. L'effet de la température	33
2. L'effet de l'agitation	33
3. La nature du solvant	34
4. La durée de l'extraction	35
VIII. Principaux travaux effectués sur l'extraction des tanins	35

Chapitre IV : Le tannage

I. Introduction	37
II. Historique	37
III. La peau	37
IV. Les techniques de tannage	38
1. Préparation de la peau	38
2. Conservation des peaux	39
3. Transformation de la peau en cuir	39
1) Le travail de rivière	39
2) Le tannage	41
a) Le tannage aux tanins condensés	42
b) Tannage minéral	42
c) Le Tannage aux tanins polyaromatiques	42

V. Principe du tannage végétal moderne	43
1. Equilibre électrolytique	44
2. Diffusion	44
3. Fixation du tanin	45
VI. Qualité des cuirs	46

Partie Expérimentale

Chapitre V : L'extraction des Tanins

I. Introduction	47
II. Extraction des tanins	47
1. Le protocole expérimental	47
2. La courbe d'étalonnage	50
3. Travaux antérieurs	50
4. Nos résultats	54
4.1 Conditions d'extraction	54
4.2 Etude de la cinétique d'extraction	55
4.3. Choix du solvant et du temps d'extraction	58
4.4. Elimination du solvant	58
4.5. Conclusion	59

Chapitre VI : Le Tannage des peaux

I. Introduction	60
II. Opérations précédant le tannage	60
III. Le tannage	61
Procédure de tannage	61
1. Le rinçage	62
2. Dégraisser et déchauler	62
3. Acidification et tannage	62
4. Vérification de l'efficacité du tannage	63
5. Conclusion	63

Chapitre VII : Dosages chimiques des cuirs

I. Introduction	64
II. Préparation de la prise d'essai	65
1. Appareillage	65
2. Préparation de la prise d'essai globale	65
III. Dosages des cuirs	65
1. Dosage de L'humidité et des matières volatiles.	65
2. Dosage des matières minérales	66
3. Dosage des matières grasses extractibles	68

4. Dosage des matières minérales et organiques solubles dans l'eau	69
IV. Résultat des essais et vérification des résultats	71
V. Conclusion	71

Conclusion générale

Références Bibliographiques

Annexes

الدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION

GENERALE

L'art de la préparation du cuir remonte à des milliers d'années. Longtemps avant d'avoir su tisser, l'homme s'est habillé avec les peaux des animaux qu'il avait tués pour sa nourriture. Il lui fallut donc s'ingénier à les empêcher de durcir et de pourrir. C'est en pétrissant la peau avec la moelle des os et la cervelle qu'il effectua le premier tannage.

Le tannage végétal est le plus important des trois plus anciens procédés de tannage: tannage aux huiles, tannage végétal et tannage à l'alun. La mise en œuvre directe de substances telles qu'écorces, bois, feuilles, ne peut conduire par lixiviation à l'eau froide qu'à des jus de très faibles concentrations et donc à un tannage lent. L'extraction, à l'échelle industrielle, du tanin des substances végétales a permis de préparer des solutions tannantes, aux concentrations souhaitées et avec les tanins désirés. Le tannage végétal est devenu rapide et même ultra-rapide.

C'est dans ce contexte que notre travail s'intègre ; les tanins végétaux sont extraits de l'écorce de pin d'Alep, sous le cadre de la valorisation de cette plante abondante en Algérie. Notre travail consiste en l'extraction des tanins de l'écorce du pin d'Alep, sous des conditions déjà optimisées par des travaux antérieurs, en premier lieu, pour les utiliser pour le tannage des peaux.

Dans cette perspective, nous avons réparti le travail en sept chapitres.

Les quatre premiers chapitres sont consacrés à une recherche bibliographique, ils portent sur le pin d'Alep, les tanins, l'extraction des tanins ainsi que sur l'opération de tannage.

Les trois derniers chapitres, concernent la partie pratique, où nous exposons les conditions optimales de l'extraction des tanins, et la détermination du meilleur solvant d'extraction.

Les tanins obtenus sont appliqués au tannage des peaux, et enfin les cuirs obtenus seront caractérisés chimiquement.

PARTIE
BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I

LA MATIERE VEGETALE LE PIN D'ALEP

I LA MATIERE VEGETALE : LE PIN D'ALEP

I. GENERALITES SUR LES PINS [3]

Les pins (*pinus*) sont généralement des arbres, de taille variable, à port conique, tout au moins dans leur jeune âge. Leurs branches sont verticillées, leurs bourgeons écailleux. Leurs feuilles persistantes, appelées aiguilles, sont réunies par deux, trois, quatre ou cinq dans une même gaine. Cependant une espèce ne possède par avortement qu'une seule aiguille dans la gaine.

Les fleurs mâles et femelles sont en chatons à l'extrémité des pousses de l'année. Les cônes généralement pendants sont formés d'écailles ligneuses imbriquées et souvent en forme d'écusson. Chaque écaille fertile abrite deux graines munies d'une aile plus ou moins développée. La maturation des graines est bi- ou trisannuelle.

Ce genre est le plus important de l'ordre des conifères puisqu'il comprend quatre-vingt espèces réparties sur une aire géographique très étendue. Presque tous les pins sont originaires de l'hémisphère Nord; ils y habitent surtout les régions froides et tempérées. Ce sont des arbres sociaux, robustes, avides de lumière.

En raison de la longueur de leurs feuilles et de la réunion de celles-ci dans une gaine, il est impossible de les confondre avec les autres conifères.

On peut classer les pins selon la réunion de leurs aiguilles dans la même gaine, on trouve alors:

1. Pin à feuilles solitaires

Dans cette catégorie, on trouve PIN MONOPHYLLA, petit arbre de 4 à 5 m de haut, à aiguilles soudées en une seule, ce qui semble curieux pour un pin ; ces aiguilles sont longues de 2 à 3,5 cm, rigides piquantes, le cône de 3 à 5 cm, et la graine comestible.

2. Pins à deux aiguilles réunies dans la même gaine

Parmi les arbres appartenant à cette catégorie :

◆ **PIN CONTORTA (PIN TORTILLA)**: Dépasse rarement 10m. En site venté ou au bord de la mer, il a un port parfois couché. Leurs rameaux et bourgeons sont rougeâtres, les feuilles contournées, d'un vert foncé de 5 à 7 cm, le cône de quatre à 6 cm. Chaque écaille porte un mucron saillant.

◆ **PIN HALEPENSIS MILL. (PIN D'ALEP, PIN DE JERUSALEM)** : 12 à 20 m. Souvent buissonnant et tortueux en culture. Lorsqu'il forme un arbre, le tronc se dégarnit de la base et la cime est tabulaire. L'écorce est gris clair dans le jeune âge, les aiguilles de 7 à 9 cm, groupées généralement par deux dans la gaine, mais parfois par trois, le cône de 8 à 12 cm, violacé puis rougeâtre. C'est le pin qui supporte le mieux le calcaire; mais il gèle vers -10°C.

○ **PIN HALEPENSIS 'BRUTIA'** 15m. Aiguilles plus longues que celles du type, elles peuvent atteindre 18 cm; écorce rougeâtre. Redoute moins le froid.

◆ **PIN NIGRA (PIN NOIR)**.

Atteint 50 m avec un fût droit. L'écorce est rougeâtre, les bourgeons pointus, très résineux, les feuilles de 8 à 15 cm de long, d'un vert plus ou moins foncé, les cônes ovoïdes, solitaires ou groupés par 2 ou 3, de 5 à 8 cm, à écusson saillant. Ce pin a donné de nombreuses formes géographiques difficiles à déterminer.

◆ **PIN PINASTER (PIN MARITIME, PIN DES LANDES, PIN DE CORTE)**.

Atteint 35 m ; en isolé sa cime s'élargit, l'écorce est crevassée rougeâtre; les bourgeons gros, et les feuilles pouvant atteindre plus de 20 cm; elles sont parmi les plus grandes du genre, le cône de 15 à 20 cm à écusson saillant.

Il est peu rustique dans la région parisienne, mais a été très utilisé pour soutenir les dunes. Très gemmé dans les Landes, il fournit de la résine. Les entailles ne s'effectuent que sur les arbres de quatre ans au moins. Cette pratique peut durer 150 ans. En massif serré, un arbre peut produire l'équivalent de deux à quatre kg de térébenthine. C'est un arbre silicicole.

◆ **PIN SILVESTRIS (PIN SYLVESTRE)**.

Grand arbre atteignant 40 m. En massifs, sa tige est dénudée; sa cime verticillée devient irrégulière sur les sujets âgés, l'écorce est brune s'exfoliant en fines lamelles rouge orangé, les bourgeons très résineux; les feuilles de 5 à 8 cm, tordues, d'un vert bleuté, le cône de 3 à 8 cm. On le rencontre aux États-Unis, en Europe et en Chine. Couvrant une aire si étendue, il est normal qu'il ait produit de nombreuses formes géographiques. Les unes, appelées races d'élite, habitent les régions septentrionales, comme le pin de Riga, le pin de Laponie, le pin d'Ecosse, ou les montagnes, tel le pin des Vosges, le pin d'Auvergne. Ces pins sont caractérisés par une cime plus étroite, une écorce moins profondément fissurée rappelant souvent une peau de serpent. Les feuilles sont plus courtes et moins bleutées. Les autres sont originaires des plaines de l'Europe comme le pin de Haguenau.

On trouve aussi dans cette catégorie :

- ◆ PIN BANKSIANA (PIN DE BANKS, PIN DU LABRADOR).
- ◆ PIN DENSIFLORA (PIN ROUGE DU JAPON).
- ◆ PIN HEIDREICHIL (PIN DE BOSNIE).
- ◆ PIN MUGO (PIN DE MONTAGNE).
- ◆ PIN PINEA (PIN PINIER, PIN PIGNON, PIN PARASOL)...

3. Pin à trois feuilles réunies dans la même gaine

La gaine peut être caduque ou persistante et s'enrouler en lanière ou non.

Dans cette catégorie on trouve:

- ◆ PIN BUNGEANA (PIN NAPOLÉON).

20 m. Conserve ses rameaux de la base. Son écorce blanchâtre s'exfoliant en plaques comme celle du Platane le rend très joli et curieux, les feuilles sont raides de 6 à 10 cm, vert clair, les cônes de 6 cm de long, réunis par deux. Supporte le calcaire. Quelques exemplaires à Paris dont un au parc Montsouris.

- ◆ PIN CANARIENSIS (PIN DES CANARIES).

20 m. L'écorce est d'un brun rougeâtre. Souvent de petits rameaux feuilles apparaissent sur la tige et les branches. Les feuilles sont fines, longues de 15 à 20 cm, le cône de 10 à 20 cm de long sur quatre à 6 cm de large. Ce pin s'accommode des sols calcaires, médiocres. Il est rustique seulement sur le littoral méditerranéen ou plus au sud.

- ◆ PIN CEMBROIDES (PIN DU MEXIQUE).

5 à 6 m. Buissonnant, les branches sont étalées, tortueuses, les feuilles de 5 à 6 cm, le cône de 6 cm à écailles peu nombreuses. Croît sur les plateaux arides du Mexique, du Texas.

- ◆ PIN JEFFREYI (PIN DE JEFFREY).

Bel arbre atteignant 50 m sur la côte californienne, ses feuilles sont glauques de 8 à 16 cm, le cône de 15 à 20 cm.

- ◆ PIN SABINIANA

25 m. Les rameaux sont gris foncé, les bourgeons allongés résineux, les feuilles longues de 20 à 25 cm, pendantes, réunies par trois mais parfois par quatre, le cône de 15 à 25 cm, écusson saillant avec un gros mucron. Se contente de sols peu profonds.

4. Pins généralement à cinq feuilles réunies dans la même gaine

Cette gaine peut être caduque ou persistante, se diviser en segments ou non.

Parmi les pins de cette catégorie on cite :

♦ PIN CEMBRA (PIN CEMBRO, ALVIER, AROLLE, PIN DES ROCHERS SUISSES).
Dépasse rarement 20 m, l'écorce rougeâtre, les rameaux couverts de poils fauves les feuilles longues de 5 à 10 cm, fines, bleutées principalement sur la face interne, le cône de 6 à 10 cm, violet avant la maturité; mucron court. Arbre des hautes altitudes qui résiste bien aux vents et au froid.

♦ PIN GRIFFITHII (PIN PLEUREUR DE L'HIMALAYA).

Atteint 30 m, les branches sont étalées, verticillées, le tronc lisse, puis gerçure avec ampoules résinifères sur les individus âgés, les feuilles très fines de 10 à 15 cm, disposées à l'extrémité des rameaux et plus ou moins retombantes, le cône pendant, de 15 à 25 cm de long sur quatre à 7 cm de large. Il aime les sols frais, profonds; sa croissance y est rapide.

On trouve aussi :

♦ PIN MONTICOLA (PIN BLANC DES MONTAGNES).

♦ PIN PARVIFLORA (PIN BLANC DU JAPON).

II. GENERALITES SUR LE PIN D'ALEP [20]

Les pins de la région circum-méditerranéenne sont souvent des arbres de taille moyenne ne dépassant pas 30 m de hauteur, à tronc généralement sinueux, à écorce d'abord écailleuse d'un gris argenté ou rougeâtre puis à rhytidome crevassé.

Les aiguilles sont fasciculées par deux, fines de 1 mm environ d'épaisseur, souples, de 6 à 15 cm de longueur et de couleur vert clair ou foncé.

Les pousses vigoureuses sont polycycliques donnant aux arbres une cime diffuse. Les cônes sont pédonculés (PIN D'ALEP) ou non (PIN BRUTIA), isolés ou par petits groupes, ovoïdes-coniques à écusson peu proéminent et toujours longuement persistants.

L'anatomie du bois est caractérisée par des parois minces et dépourvues d'ornementation et des trachéides horizontales.

III. LE PIN D'ALEP

1. Classification [20]

Le genre *Pinus* de la famille des Pinacées (Abiétacées) est divisé en trois sous-genres et les sous-genres en sections (GAUSSEN, 1961).

Le sous-genre *Pinus* caractérisé par un nombre de feuilles variables, un cône ligneux à écailles dures est divisé en 5 sections. C'est la section *Halepensis* dans laquelle se trouve le Pin d'Alep qui nous intéresse. Dans cette section, les trachéides des rayons ont une paroi sinueuse à dents peu nettes. Les ponctuations sont de 1 à quatre chez *Pinus halepensis*.

La section est divisée en 3 groupes ;

Le groupe "*Halepensis*" qui renferme le pin d'Alep et le pin brutia est caractérisé par des pins à deux aiguilles et à cônes caduques ou sérotineux et renferme cinq espèces :

1 - *Pinus stankewiezii* SUKACZEW vit en Crimée méridionale, au Cap Aya et près de Soukak. Il fût décrit pour la première fois en 1906 comme une variété de *Pinus pithyusa* STEV.

2 - *Pinus eldarica* MEDW. C'est un pin endémique de la Transcaucasie centrale, il occupe une aire naturelle très restreinte, il est considéré comme une espèce en voie d'extinction, cependant, il est largement utilisé dans les reboisements.

3 - *Pinus pithyusa* STEV. Décrit par STEVENSON (1838) près de Pitsunda sur la cote orientale de la mer noire, il existe aussi en Turquie (Ile Prinkipe) en Grèce (Thrace) et en Syrie.

4 - *Pinus brutia* TEN. Décrit en 1811 par l'italien TENDRE. De nombreux auteurs le considère comme une variété du pin d'Alep (LINDBERG 1946, BOUDY 1950, FITSCHEN et CHARMAN 1954, GOMBAULT 1954,...). Par contre NAHAL (1962) le considère comme une espèce distincte.

5 - *Pinus halepensis* MILL. A la suite de DUHAMEL (1755), qui lui donne le nom de *Pinus hierosolimitana*, MILLER le redécrit en 1768 sous le nom de *Pinus halepensis*.

Après plusieurs autres descriptions par différents auteurs, les botanistes ont retenu l'appellation donnée par MILLER.

2. Historique [29]

Le pin d'Alep fut décrit pour la première fois par DUHAMEL en 1755 sous le nom de *Pinus hierosolimitana* (*Pinus Hierosolimitana* Duham). En 1768 Miller l'a décrit une deuxième fois sous le nom de *Pinus Halepensis* (*Pinus halepensis* Mill). Plus tard, il fut décrit par différents auteurs dans la région méditerranéenne et a reçu des noms divers avant que les botanistes ne s'accordent sur le nom définitif de *Pinus Halepensis* Mill.

3. Description botanique [29]

EMBRANCHEMENT : GYMNOSPERMES

ORDRE : CONIFERALES

SOUS ORDRE : ABIETALS

FAMILLE : PINACEES

GENRE : PINUS

SOUS GENRE : PINUS

ESPECE : PINUS HALEPENSIS MILL.

4. Localisation géographique

Le pin d'Alep est une espèce typiquement méditerranéenne, il occupe de vastes superficies sur les plaines et basses montagnes de la *moitié ouest méditerranéenne* : MAROC, ALGERIE, TUNISIE, ESPAGNE, ITALIE et GRECE. En France (figure 1), il est limité à l'étage semi-aride de la côte méditerranéenne entre 0 et 800 m d'altitude. [37]

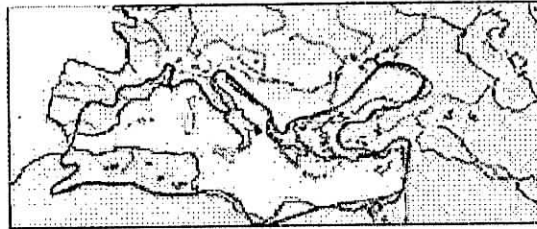


Figure 1 : Localisation géographique du pin d'Alep

Notons que le Pin d'Alep n'existe pas à l'état spontané à Alep où se trouve plutôt le Pin brutia et celui que MILLER a probablement décrit provient des pays voisins (Liban, Palestine, Jordanie).[20]

5. Description du pin d'Alep

Le pin d'Alep (figure 2) est souvent buissonnant et tortueux en culture. Lorsqu'il forme un arbre, le tronc se dégarnit de la base et la cime est tabulaire, l'écorce est gris clair dans le jeune âge. Leurs feuilles ont la forme d'une aiguille de 7 à 9 cm de longueur, groupées généralement par 2 dans la gaine, mais parfois par trois [3].

Ces aiguilles sont d'un vert clair, groupées en pinceaux à l'extrémité des rameaux. Leurs fleurs se répartissent en inflorescence femelle sur le même arbre monoïque juste au-dessus d'un bourgeon terminal. Leurs fruits sont de gros cônes ovoïdes (8 à 12 cm) d'un brun rouge luisant à pédoncules de 1 à 2 cm, souvent isolés et réfléchis, à écussons aplatis, les graines de ces cônes (6000 graines /Kg), se dispersent dès la troisième année et les cônes secs demeurent ensuite sur l'arbre. [37], les cônes de 8 à 12 cm, sont violacés puis rougeâtres. C'est un pin qui supporte le calcaire; mais il gèle vers -10 °C. [3]

Les arbres constituant cette section se caractérisent par une floraison en Mai et donnent des fruits en automne de la deuxième année. [37]

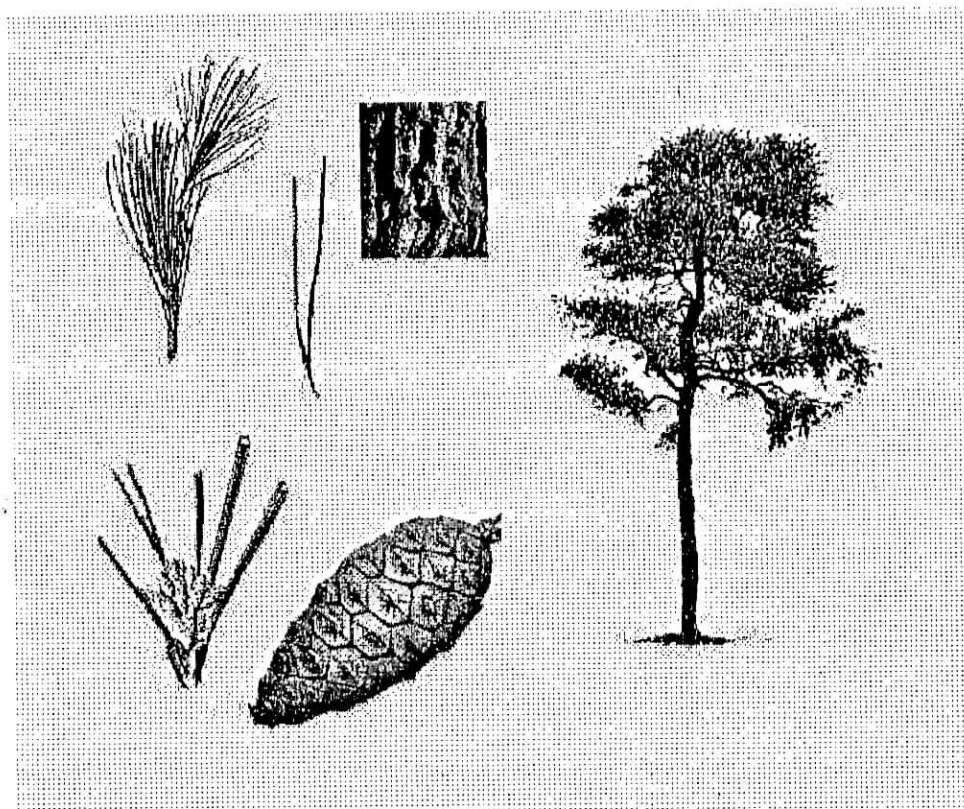


Figure 2 : Le pin d'Alep

6. Caractères dendrologiques et forestiers du pin d'Alep [20]

* Longévité : La longévité du Pin d'Alep est estimée à 150 ans avec une moyenne de 100 à 120 ans.

* Taille : Elle peut atteindre 30 m dans les conditions écologiques les plus favorables ; elle dépasse généralement 20 m. En station moyenne, elle atteint 15 à 18 m.

* Tronc : On trouve de beaux peuplements à fûts élancés, droits et peu branchus (Aurès, Atlas saharien). Sur le littoral, le tronc est plutôt tortueux, branchu avec une hauteur de fût dépassant rarement 10 m.

* Ecorce : Les jeunes sujets ont une écorce lisse, gris argenté. A l'âge adulte, ils ont un rythidome plus ou moins gerçuré en écailles minces, larges, aplaties et de couleur rougeâtre. Avec le temps, l'écorce devient fortement crevassée et s'épaissit ; l'épaisseur dépend de la zone géographique.

L'écorce du pin d'Alep contient une grande quantité de tanin, très utilisé par les populations pour le tannage des peaux.

* La couronne : A l'état jeune, la couronne est conique. Le ralentissement du développement de la flèche terminale provoque l'étalement. Cet étalement dépend aussi de la fertilité de la station ; il est beaucoup plus rapide dans les sols superficiels.

La couronne du pin d'Alep est claire, de couleur vert clair à vert foncé. Les branches sont étalées, les rameaux diffus, grêles, allongés d'abord vert-clair puis gris clair.

* Les bourgeons sont ovoïdes, aigus d'un brun rougeâtre à écailles libres souvent réfléchies au sommet.

* Cônes : les graines s'échappent au cours du mois de Juillet, Août de la troisième année d'apparition du cône. Le pin d'Alep fructifie de bonne heure (8 à 12 ans), les graines ne présentent un taux de fertilité convenable et l'arbre une bonne fructification qu'à partir de la vingtième année.

* Enracinements : Le système racinaire et sa nature dépendent de la nature du sol et de sa fertilité. Pivotant dans les sols profonds, l'enracinement est superficiel sur les sols squelettiques. L'arbre profite de la moindre fissure pour enfoncer ses racines et puiser l'eau et les éléments minéraux dont il a besoin.

7. Caractères biologiques, exigences climatiques et édaphiques [35]

Les caractères biologiques du pin d'Alep, ses exigences climatiques et édaphiques sont résumés dans le tableau I.1.

Tableau I.1 : Caractères biologiques, exigences climatiques et édaphiques

PROPRIETE	PARTICULARITE DU PIN D'ALEP
Caractères biologiques	<ul style="list-style-type: none"> • Taille moyenne (rarement 25m) • Longévité 120ans
Altitude	<ul style="list-style-type: none"> • Au littoral jusqu'à 1400m (Atlas tellien) • 1200-1300 (pin d'Alep continental) • Jusqu'à 1600m (Aurès) • Jusqu'à 1700m (Monts des Ksour) • Jusqu'à 2200m (Saharien)
Le facteur édaphique	<ul style="list-style-type: none"> • Indifférent au sol • Préfère les sols calcaires et mammo-calcaires • Ne supporte pas les sols salés • Dunes littorales fixées
Climat	<p>Xérophile</p> <ul style="list-style-type: none"> • 300 mm (en moyenne, Atlas saharien) à 600mm de pluie/an; (continental tellien : 400mm < p < 500mm, continental saharien : p < 550mm) • Ne supporte pas p > 800mm

	<ul style="list-style-type: none"> • Semi-aride, parfois plus aride • Subhumide, parfois moins humide • Essence frileuse thermophile (-3°C jusqu'à 7°C) • Thermo méditerranéen (zones littorales sublittorales, bas versant de l'Atlas tellien) • Méso méditerranéen (en faible altitude)
--	--

8. Le pin d'Alep en Algérie [35]

En 1955, comme le rapporte BOUDY, l'Algérie était divisée en grandes « régions forestières » subdivisions qui sont reprises par la suite par les chercheurs LEUTRICH et BELAROUCI en 1995. Les surfaces et les essences forestières sont répartis comme l'indique le tableau I.2.

Tableau I.2 : Surfaces et essences forestières en Algérie

ESSENCES FORESTIERES	SUPERFICIE (hectares)
Le pin d'Alep	825000
Le chêne liège	426000
Le cèdre	4500
Le chêne vert	679000
Le genièvre	279000
Le chêne zeen	12800
Thuya	157000

Si certaines surfaces ont toutes au moins garder leurs limites forestières, le matériel forestier est dans la plupart des cas grandement endommagé. D'autres surfaces ont totalement disparu par le fait de dégradations et de transformations diverses (incendies, défrichements, parcours, infrastructures routières, urbanisation etc.).

9. Localisation géographique en Algérie

Actuellement, il occupe la plus grande surface forestière. Son aire couvre 850000 hectares, s'étendant essentiellement dans la partie septentrionale du pays, exception faite de la région Nord-Orientale. [20]

On peut le rencontrer dans tous les étages bioclimatiques depuis l'humide jusqu'à l'aride supérieur. Mais la grande forêt de pin d'Alep, se trouve principalement dans les zones semi-arides caractérisées par une tranche pluviométrique de 300 à 600 mm. [29]

- A l'est : On a les forêts des monts de Tébessa et Aurès (Béni Melloul)
- Au centre : Les forêts de l'Ouarsenis
- A l'ouest : Les forêts de Saida, Mascara, Sidi-Bel-Abbès et Telagh

- Dans l'Atlas Saharien : Les forêts des monts des Ouled Nail, près de Djelfa et du Djebel Amour près d'Aflou.

Les 852000 hectares sont répartis comme le montre le tableau I.3 :

Tableau I.3 : Répartition des ressources forestière en Algérie

REGIONS	SUPERFICIE (hectares)	TAUX DE REBOISEMENT (%)	SUPERFICIE DU PIN D'ALEP (hectares)
Algèro-Tunisienne (sans la Tunisie)	241000	14 %	154000
Des plateaux constantinois et de l'Aurès	652000	15,9 %	208000
Algèro-Ouarsenienne	420000	19,4 %	170000
Orano-Marocaine (sans le Maroc)	858000	21%	212000
De l'Atlas saharien et des hauts plateaux	324000	63%	108000

10. Evolution de la superficie du pin d'Alep en Algérie [35]

L'évolution de la superficie du pin d'Alep en Algérie est présentée dans le tableau I.4.

Tableau I.4 : Evolution de la superficie du pin d'Alep en Algérie

Année	1955	1966	1983	1989	1997
Superficie du pin d'Alep (Hectares)	852000	792000	850000	800000	800000

Vu la répartition des principales essences forestières, les opportunités d'investissements dans le secteur des forêts, en particulier le pin d'Alep, nous semble être une source non négligeable en tanins.

11. Ecorçage du pin d'Alep

On récolte l'écorce lorsqu'elle a 2 cm d'épaisseur; elle fournit la scorza rossa ou l'écorce snobar de la région algérienne et tunisienne, souvent celle ci provient d'autres pins, par exemple, du pinus maritima et du pinus pinea. La portion externe de l'écorce renferme 4 à 5% de tanins, tandis que la partie interne peut en contenir de 15 à 20%. [30]

L'écorce se détache le plus facilement à l'époque de la sève (de mai à juillet) moment où même des troncs abattus pendant l'hivers, se laissent peler. Pendant l'écorçage, on ne doit pas déchirer l'écorce, car l'oxygène peut pénétrer à l'intérieur de l'écorce et, sous l'action des enzymes transformer partiellement le produit tannant en phlobaphènes insolubles, qui teintent l'écorce en brun. [7]

12. Valorisation de l'écorce [7]

Les gros besoins en écorce tannante et les difficultés provoqués par le ramassage des écorces, bloqué pendant les mois d'été en raison de l'abattage des pins, ont fait se développer un procédé adapté à la récupération des bandes d'écorces en dehors de la période de la sève.

Ces bandes restent, en général, inutilisés et pourrissent dans la forêt. Elles contiennent, à l'origine, autant de principes tannants que l'écorce mère, mais, en raison du séchage difficile sous une forme non appropriée et par temps humide, la valeur de ces écorces est rapidement diminuée par la formation de phlobaphènes.

La conservation de cette écorce peut être obtenue, par sulfitage, étuvage ou par séchage brutal, mais rentable, dans des tambours de séchage. L'écorce de pin devient aussi, pendant les périodes de pénuries, une matière première remarquable pour l'industrie du cuir et des produits tannants.

CHAPITRE II

LES TANINS VEGETAUX

II

LES TANINS VEGETAUX

I. HISTORIQUE

D'après la littérature (WHITE, 1957), c'est SEGUIN qui a utilisé en premier, en 1797, le mot "tanin", pour désigner le constituant chimique de la noix de galle qui est capable de transformer la peau fraîche en cuir imputrescible et peu perméable, la fabrication du cuir était connue auparavant, mais était attribuée à un processus physique, ne faisant pas intervenir de substances chimiques définies [31]. HIPPOCRATE en signale l'emploi au 5ème siècle avant JESUS-CHRIST. Les Gaulois, depuis des temps immémoriaux, utilisaient pour le tannage l'écorce de chêne particulièrement riche en tanin [10].

SWAIN et BATE-SMITH définissent les tanins comme étant «les composés phénoliques hydrosolubles ayant une masse moléculaire comprise entre 500 et 3 000 qui présentent, à côté des réactions classiques des phénols, la propriété de précipiter les alcaloïdes, la gélatine et d'autres protéines ».[2]

Si cette définition reste valable, elle a perdu de son intérêt depuis que l'on a pu préciser la structure chimique exacte de ces polyphénols que sont les proanthocyanidols et les polyesters des acides gallique et ellagique (ces deux derniers termes tendent à se substituer à celui, imprécis, de tanin). MOLE et WATERMAN (1987) ont défini les tanins comme des "produits naturels phénoliques qui peuvent précipiter les protéines à partir de leurs solutions aqueuses."[5]

Plus récemment HASLAM, [17], a substitué le terme polyphénol par celui de "tanin", pour tenter d'accentuer la multiplicité des caractéristiques des groupements phénoliques des composés phénoliques. HAGERMAN [16], quant à elle préfère utiliser le caractère qui distingue les tanins des autres composés phénoliques, elle les définit comme des composés « ayant la capacité de précipiter les protéines ».

II. ORIGINE ET LOCALISATION DES TANINS DANS LES PLANTES

Le tanin est une substance d'origine végétale, présente dans certaines graines de céréales et de légumineuses, ainsi que dans des fourrages, ils sont très répandus dans le règne végétal, sont particulièrement abondants dans certaines familles ; exemples : Cupulifères. Polygonacées, Rosacées. Légumineuses, Myrtacées. Rubiacées [33]. Le tableau II.1 illustre cela.

Tableau II.1 : Teneur en tanins de divers produits alimentaires. [1]

PRODUIT ALIMENTAIRE	TENEUR EN TANINS (g/100g ou ml)
Laitue (matière fraîche)	1,5
Céleri (//)	0,55
Persil (//)	0,40
Pêche (//)	0,07 à 0,25
Poire (//)	0,4
Pomme (//)	0,17 à 0,25
Cerise (//)	0,01
Fraise (//)	0,20
Vin blanc	0,025 à 0,031
Vin rouge	0,14 à 0,32
Vin bordeaux	0,15 à 0,44
Vin madère	0,08
Café (poudre)	1,1
Thé (feuille) vert	9,1
Thé noir (feuille)	9,9 à 11,80
Cacao (poudre)	2,50 à 12,15

Les tanins peuvent exister dans divers organes : racines ou rhizomes (Ratanhia, Rhubarbe), écorces (Chêne. Quinquina), bois (Acacia à cachou), feuilles (Hamamélis), fleurs (Rosé rouge), graines (noix d'Arec, Kola), voir tableau II.2. Cependant, on note une accumulation dans les écorces âgées et les tissus d'origine pathologique (galles). [33]

Tableau II.2 : Principales matières tannantes végétales [46]

Sources	Teneur moyenne en tanin %	Teneur moyenne en eau %	Contrées
Ecorce			
chênes	10,0	13,0	Forêts d'Allemagne, France, Luxembourg, Belgique, Tchécoslovaque, Hongrie
pin et épicéa	11.3	14.5	Dans toute l'Europe
saule	10.7	14.5	surtout dans L'URSS
mimosa	35.0	14.5	Afrique du sud, Australie
mangrove	38.0	14.5	Régions côtières tropicales
Bois			
quebracho	20.0	17.5	Amérique du sud
châtaignier	9.0	14.5	Surtout pays méditerranéen
chêne	6.3	14.5	Yougoslavie, France, Italie, Suède URSS, Amérique du nord
Fruits			
vallonées	30.0	14.5	Asie Mineur, Grèce
trillo	42.0	14.5	Asie Mineur, Grèce
myrobolam	34.0	13	Inde
algarobille	34.0	12.5	Amérique centrale et du sud, Antilles
divi-divi	41.5	13.0	Amérique du sud
Feuilles			
Sumac	28	12	Pays méditerranéens, Sicile

Les tanins sont localisés dans les vacuoles ; ils sont quelquefois combinés aux protéines et aux alcaloïdes. Leur teneur est parfois très élevée : 70 % dans la galle du Chêne, *Quercus lusitania* var. *infectoria*, 10 à 40 % dans certaines écorces. [33].

III. CARACTERISTIQUES PHYSIQUES DES TANINS

Les tanins se différencient des autres substances végétales par leur [11] :

- ◆ Couleur : qui va du blanc jaunâtre au brun et fonce à la lumière.
- ◆ Odeur : légère et caractéristique
- ◆ Goût : amer et ils sont astringents.
- ◆ Solubilité : Les tanins se dissolvent dans l'eau, l'acétone et l'alcool, mais ni dans le benzène, l'éther ou le chloroforme.
- ◆ Aspect : Ils se présentent en morceaux plus ou moins chamois, ou en palettes blanches paraissant cristallisées ou sous forme de pâte ou liquides sirupeux.

IV. DEFINITION ET CLASSIFICATION

Les tanins sont des substances polyphénoliques de structure variée, de saveur astringente, ayant en commun la propriété de tanner la peau, c'est-à-dire de la rendre imputrescible; cette aptitude est liée à leur propriété de se combiner aux protéines. [33]

Leur poids moléculaire est compris entre 500 et 3 000 [33], mais HASMAN [17] note que leurs poids moléculaire peut atteindre 20.000 et qu'ils peuvent former des complexes non seulement avec des protéines et alcaloïdes, mais aussi avec certain polysaccharides.

Selon leur comportement chimique les tanins végétaux sont classés par FRENDEBERG en tanins hydrolysables et en tanins condensés. PROCTER et STENHOUSE distinguent les tanins au pyrogallol et les tanins au pyrocatechol suivant qu'à la pyrolyse ils fournissent du pyrogallol ou du pyrocatechol. Le groupe des tanins hydrolysables coïncident dans l'ensemble avec les tanins au pyrogallol. Le groupe des tanins condensés coïncident pratiquement avec celui des tanins au pyrocatechol. [46]

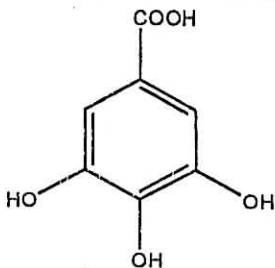
1. Tanins hydrolysables (anciennement appelés tanins pyrogalliques).

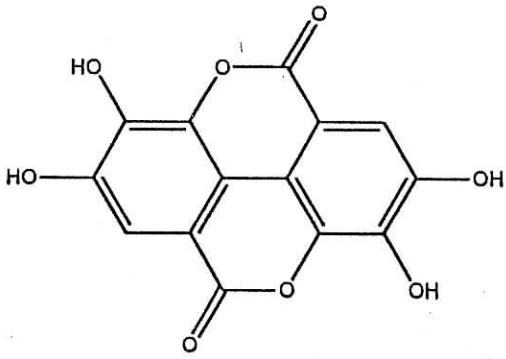
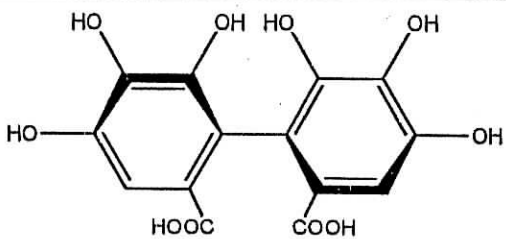
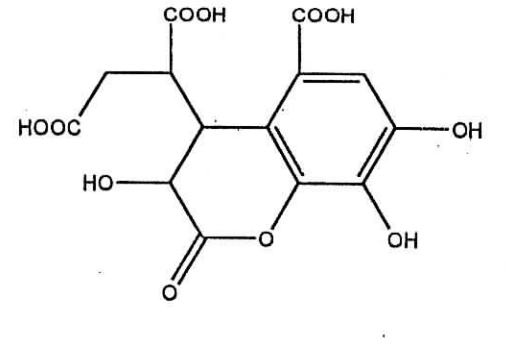
Les tanins hydrolysables sont des oligo- ou des polyesters d'un sucre (ou d'un polyol apparenté) et d'un nombre variable de molécules d'acide-phénol ; Le sucre est très généralement le glucose, tandis que l'acide-phénol est soit l'acide gallique dans le cas des tanins galliques, soit l'acide hexahydroxydiphénique (HHDP) et ses dérivés d'oxydation (déhydrohexahydroxydiphénique = DHHDP ; acide chébulique) dans le cas des tanins classiquement dénommés tanins ellagiques. [5]

Ils sont facilement scindés par les acides ou les enzymes (tannases) en oses et en un acide-phénol. [33]

Les formules des différents acide-phénols sont présentées dans le tableau II.3

Tableau II.3 : formules chimiques de quelques acides-phénol

Composé	Formule chimique
acide gallique acide trihydroxy-3, 4, 5 benzoïque	

acide ellagique	
acide (R)-hexahydroxydiphénique	
acide chébulique	

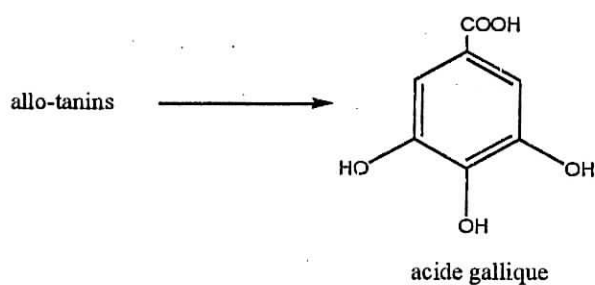
Les tanins hydrolysables sont divisés en :

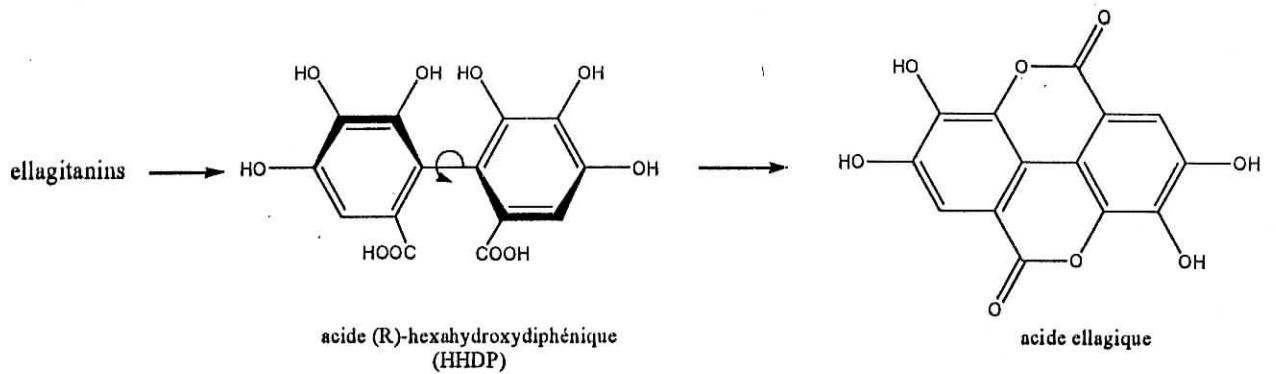
a) Les tanins galliques ou gallo-tanins

Le plus simple de ces tanins est le pentagalloyl glucose (1,2,3,4,6-penta-O-galloyl- β -D-glucose)[16], Les différentes étapes de sa formation sont détaillées dans l'annexe 1. Ils donnent, par hydrolyse, des oses et de l'acide gallique. [33]

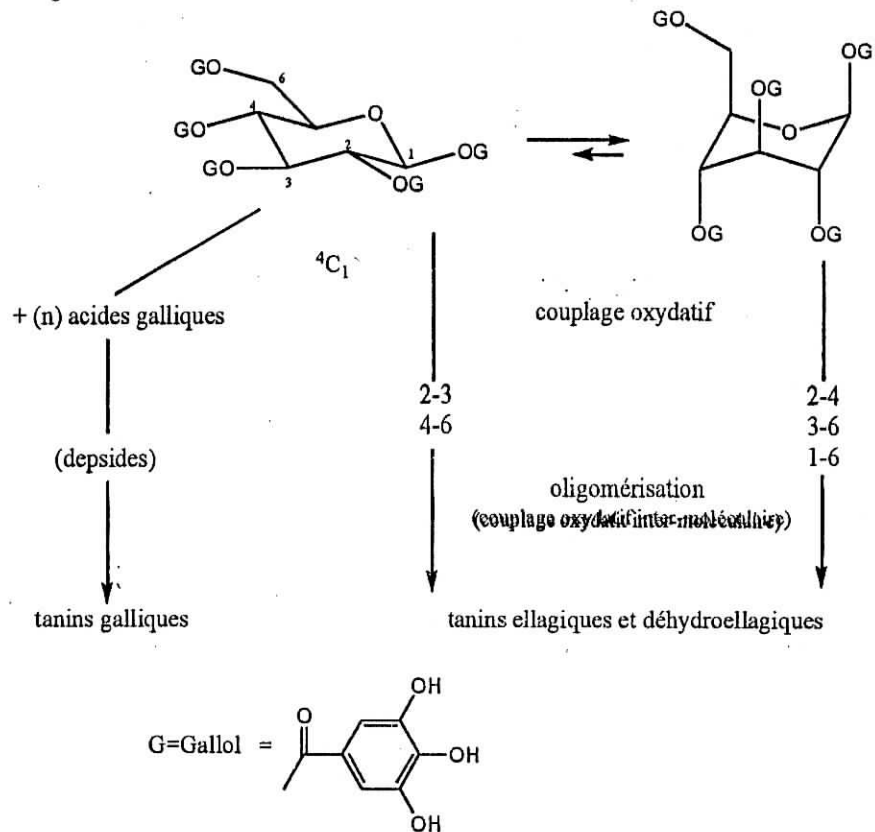
b) Tanins ellagiques ou ellagitanins.

Ils sont scindés par les acides ou les enzymes en oses et en acide ellagique.





L'origine probable des esters galliques du glucose et filiation des tanins hydrolysables sont données par le schéma suivant :



2. Tanins condensés (Proanthocyanodols¹)

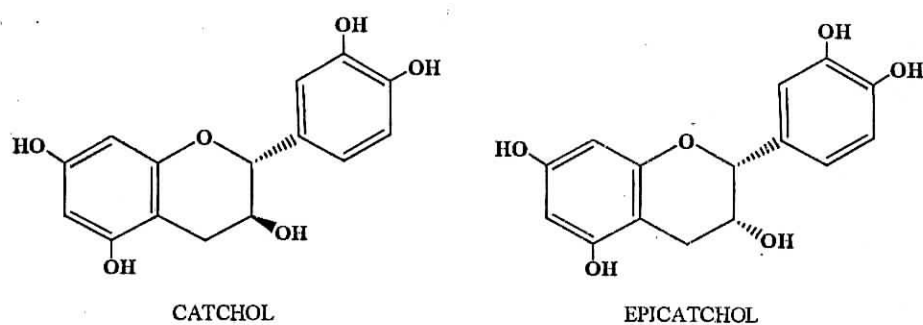
Les tanins condensés diffèrent fondamentalement des tanins galliques et ellagiques :

- Leur structure est voisine de celle des flavonoïdes.
- Ils ne possèdent pas de sucre dans leur molécule. Non hydrolysables, ils ont, au contraire, tendance à se polymériser (spécialement en solution acide concentrée ou par action d'agents

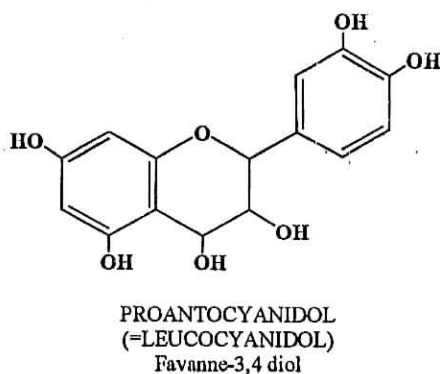
¹ La langue anglaise utilise préférentiellement la désinence -in. Est-ce là l'origine de la désinence -ine adoptée par la Pharmacopée européenne ? Nous préférons ici conserver la nomenclature traditionnelle -ol comme nous l'avons fait pour les flavonoïdes. Elle a le mérite de rappeler que l'on parle de phénol, pas d'aminés. Comme le fait d'ailleurs la langue anglaise qui, elle, différencie les phénols (ou les terpénoïdes) en -in des aminés (alcaloïdes) en -ine. [5]

oxydants) pour donner des produits de coloration rouge ou brune, nommés phlobaphènes, insolubles dans de très nombreux solvants. [33]

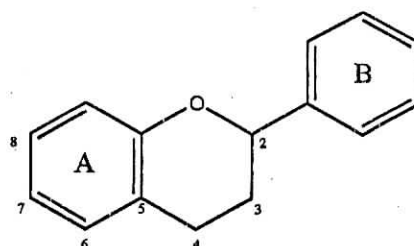
Ils sont formés de 2 ou plusieurs molécules de flavanne-3-ols (catéchols ou catéchines) ou de flavanne-3,4-diols (leucoanthocyanes ou proanthocyanidols). [33]



Flavanne-3-ols



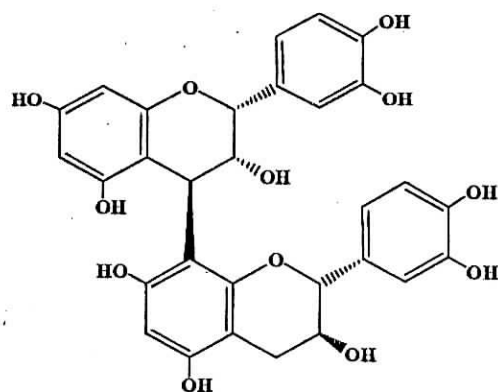
Le squelette des flavanne-3-ols, Les lettres standard d'identification des cycles, ainsi que la numérotation sont présentées dans le schéma suivant [16]



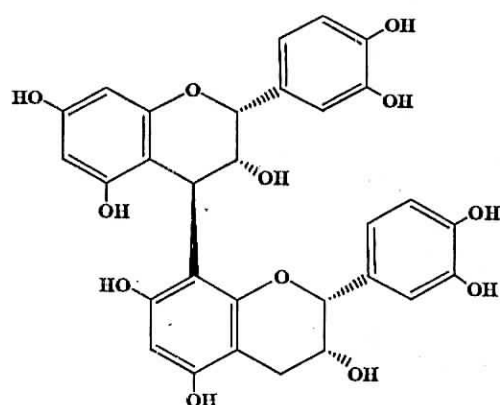
Les tanins condensés peuvent aussi résulter de l'union de ces deux types de molécules. On les rattache aux flavonoïdes au sens large. [33]

Chimiquement, la formation des oligomères et polymères implique les flavan-3,4-diols : ces molécules, très réactives du fait du caractère benzylique de leur hydroxyle en C-4, donnent facilement un carbocation qui réagit aussitôt sur les carbones nucléophiles C-8 ou C-6 d'un flavan-3-ol. La répétition du même mécanisme conduit aux oligomères et polymères. [5]

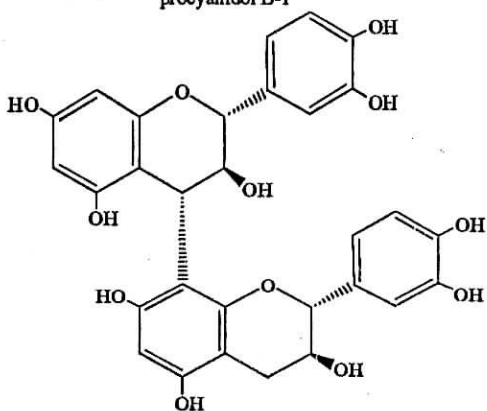
Les proanthocyanidols ne sont jamais sous forme monomère; la forme la moins condensée est la forme biflavane; l'union se fait le plus souvent par les carbones 4 et 8 et les carbones 4 et 6 [33], voici quelques exemples de dimères :



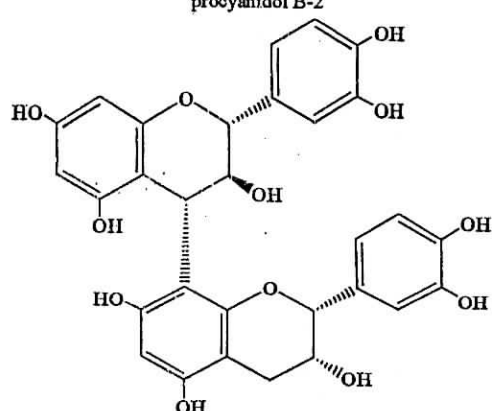
procyanidin B-1



procyanidin B-2



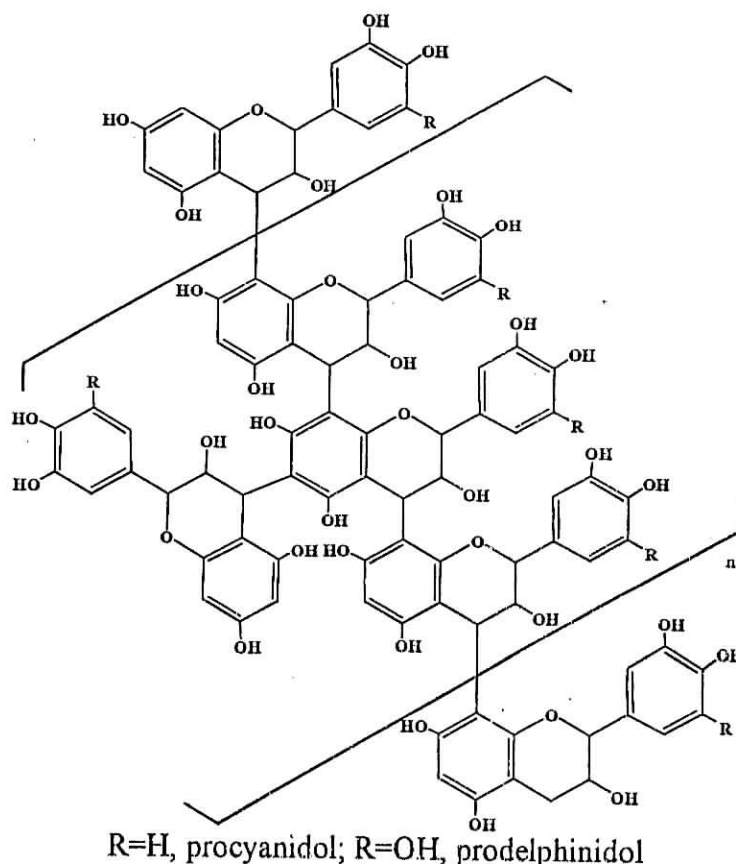
procyanidin B-3



procyanidin B-4

Les tanins condensés ont un poids moléculaire compris entre 500 et 3 000. Ce sont des oligomères flavanoliques correspondant à l'union de 2 à 10 unités flavane. [33]

La structure générale d'un proanthocyanidol polymère est la suivante [5]:



V. PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES

Les tanins sont des corps généralement amorphes, solubles dans l'eau, les alcools et dans l'acétone. [33]. Ils se dissolvent dans l'eau sous forme de solutions colloïdales, mais leur solubilité varie selon le degré de polymérisation (elle diminue lorsque celui-ci augmente).

Les solutions aqueuses ont une stabilité variable selon la structure, généralement modérée. Ainsi, lors de l'extraction par l'eau bouillante, un tanin comme la géraniine est décomposé en 30 minutes en acide gallique, acide ellagique et corilagine (= 1-galloyl-3,5-HHDP glucose). Les formes dimères et oligomères des esters galliques et HHDP du glucose sont également assez instables. [5]

Les tanins sont insolubles dans les solvants organiques apolaires. On les extrait donc par des mélanges hydro-alcooliques additionnés ou non d'éther et par l'acétone. [33]

Tanins hydrolysables et tanins condensés peuvent être distingués sur la base de leur comportement en milieu acide à chaud. [5]

Précipitation [33]

Les tanins sont précipités par de nombreux réactifs ; ils précipitent :

- ⊖ Avec les sels de métaux lourds : fer, plomb, zinc, cuivre.
- ⊖ Avec les sels ferriques, on obtient des précipités colorés différemment selon la nature des tanins :
 - × Bleu-noir avec les tanins hydrolysables ;
 - × Brun-vert avec les tanins condensés ;
- ⊖ Avec l'eau de chaux, la baryte, le tungstate de sodium et aussi les protéines en général (poudre de peau, gélatine, albumines) et les alcaloïdes (ce qui en fait des contre-poisons efficaces) ;
- ⊖ Avec le réactif de Stiasny ou formol chlorhydrique (tanins catéchiques uniquement).

Réduction [33]

Les tanins possèdent des propriétés réductrices vis-à-vis des acides phosphotungstique, phosphomolybdique, du ferricyanure ferrique, etc. [33]

VI. CARACTERISATION DES TANINS

Avec les sels ferriques, les tanins galliques et ellagiques donnent des colorations et des précipités bleu-noir et les tanins condensés des précipités brun verdâtre.

Les tanins galliques donnent une coloration rosé avec l'iodate de potassium (l'acide gallique libre est, lui, coloré en orange par ce réactif).

- Les tanins ellagiques sont colorés par l'acide nitreux en milieu acétique (d'abord rose, la coloration vire au pourpre puis au bleu).

- Les tanins condensés sont colorés en rouge par la vanilline chlorhydrique. [5]

Les colorations par le chlorure ferrique et l'acide phosphotungstique sont surtout utilisées pour la détection des tanins à partir des solutions extractives (infusé à 10%) ou après chromatographie sur couche mince ou sur papier.

La différenciation entre tanins galliques et tanins catéchiques est effectuée par addition de réactif de Stiasny. [33]

VII. DOSAGE DES TANINS

Le dosage des tanins est délicat : il est difficile d'obtenir une extraction complète et les méthodes fondées sur le caractère phénolique de ces composés ne sont pas toutes spécifiques. Certaines méthodes permettent toutefois une certaine sélectivité, en particulier à l'égard des seuls tanins condensés. Pour nombre d'auteurs, les meilleures méthodes pour détecter et doser

les tanins sont celles qui visent à évaluer leur capacité " spécifique " à précipiter les protéines.[5]

Les méthodes de dosage des tanins sont très nombreuses ; les plus utilisées sont [33]:

- * les méthodes pondérales :
 - * Adsorption sur la poudre de peau standard chromée. On prépare une solution aqueuse extractive dans des conditions déterminées :
Une partie aliquote filtrée, évaporée, donne un résidu E (extrait soluble total) ; un même volume de solution, privée de tanin par agitation avec de la poudre de peau et évaporé donne, un résidu N (« non tanins »). $E - N = T$ (tanins)
 - * Précipitation par le formol chlorhydrique (réactif de Stiasny) pour les tanins condensés seulement ;
 - * Les méthodes colorimétriques : entre autres la méthode mettant à profit la réduction du réactif phosphotungstique par les tanins ; la coloration bleue obtenue est évaluée par colorimétrie (par rapport à un témoin).
- D'autres méthodes de dosage ont été préconisées :
- * Dosage volumétrique (oxydation des tanins par les solutions titrées de permanganate ou de bichromate de potassium, etc. dont on titre l'excès) ;
 - * Dosage biologique (on utilise la propriété des tanins de se fixer sur les hématies en les agglutinant). [33]

VIII. ANALYSE DES TANINS

Les différentes méthodes d'analyses sont résumées dans le tableau II.4 :

Tableau II.4: Principaux travaux effectués sur l'extraction des tanins

ESSAI	Type de tanin	Type de réaction	Principe	Problème
Les essais Colorimétrique				
Folin-Dennis et ces modifications (la méthode de Folin-Ciocalteu) [45]	T.C T.H	réduction d'acide phosphomolybdic par phénols dans l'alcali aqueux.	C'est une méthode qui détermine les composés phénoliques libre en solution, par conséquent c'est une méthode qui détermine Les phénols solubles totaux (y compris les T.C et T.H)	Elle ne différencie pas entre les tanins et les autres composés phénoliques

Vanilline-HCl [45]	T.C		La vanilline réagit exothermiquement, avec le cycle A du flavanoïde pour former un chromophore, le nombre de cycle est proportionnel à l'absorbance de la solution	Les flavanoïdes à haut poids moléculaire réagissent de façon excessive Le catéchol est utilisé comme témoin, ce monomère donne une densité optique maximale ce qui conduit à la sous-estimation des hauts polymères.
Butanol-HCl [45]	T.C	Dépolymérisation	L'HCl catalyse la dépolymérisation des tanins condensés dans le butanol conduisant à un anthocyanidol de couleur rouge, qui peut être détecté par Spectrophotométrie.	Les tanins sont dépolymérisés en di ou trimères au lieu d'un monomères ce qui conduit à la leurs sous-estimation.
Rhodanine [45]	Gallo-tanins		L'échantillon est soumis à l'hydrolyse pour avoir l'acide gallique. La réaction entre l'acide gallique et la teinture rhodanine produit une couleur intense qui est mesurée par spectrophotométrie	
Wilson et Hagerman [45]	Ellagi-tanins		L'échantillon est soumis à l'hydrolyse pour sortir l'acide ellagique. La réaction entre l'acide ellagique et le nitrite de sodium produit une solution colorée qui est mesurée par spectrophotométrie	
Méthode utilisant le PVP [28]	Tanins solubles		Le PVP lie les tanins irréversiblement.	Les tanins insolubles ne sont pas mesurer, Cette méthode n'est pas très sensible et a tendance sous-estimer tanins

<p>Méthode utilisant le Ytterbium [36]</p>	<p>Tanins solubles</p>		<p>Basé sur la capacité d'ytterbium trivalent à précipiter sélectivement les polyphénols des extraits de plantes ; Le précipitant peut être facilement dissous avec l'acide oxalique conduisant à une solution de polyphens et Yb-oxalate insoluble.</p> <p>La solution peut être employée pour de nouvelles analyses (l'analyse colorimétrique, chromatographie, des études d'inhibition).</p>	<p>Les tanins insolubles ne sont pas mesurés.</p>
<p>Méthode basée sur les systèmes détergents [18]</p>	<p>tanins solubles et insolubles</p>		<p>Mesure du résidu de détergent acide du NDF et le résidu de détergent neutre de l'ADF,</p> <p>La différence entre ces deux résidus est employée pour estimer les tanins. Cette valeur a été avec succès employée dans l'équation summative de Van Soest pour estimer la fraction de la nourriture qui est indigeste due à l'action de tanins.</p>	<p>Beaucoup de tanins solubles ne sont pas mesurés.</p>
<p>Essai de la diffusion radiale [15]</p>	<p>T.C T.H</p>		<p>Cette méthode dépend de la formation de complexes entre des tanins et l'albumine de sérum bovine</p>	<p>Moins utile pour quantification que les procédures colorimétriques.</p>

T.C= Tanins condensés
T.H=Tanins hydrolysables
PVP= polyvinylpyrrolidone

NDF= Neutral detergent fiber
ADF= Acide detergent fiber

XI. EXTRACTION DES TANINS ET PURIFICATION

L'extraction des tanins est, en règle générale, réalisée par un mélange d'eau et d'acétone. Le rendement optimal est obtenu avec les tissus frais ou conservés par congélation ou lyophilisation car, une partie des tanins est irréversiblement combinée à d'autres polymères. Après élimination de l'acétone par distillation, la solution aqueuse est débarrassée des pigments et des lipides par un solvant tel que dichlorométhane.

Une extraction de cette solution aqueuse par l'acétate d'éthyle permet de séparer les proanthocyanidols dimères et la plupart des tanins galliques. proanthocyanidols polymères et les tanins galliques de masse moléculaire élevée restent dans la phase aqueuse. L'obtention de molécules pures nécessite le recours à des techniques chromatographiques appropriées, le plus souvent une (ou des chromatographie(s) d'exclusion sur gel suivie(s) de chromatographies en phase inverse, toujours en milieu hydro-alcoolique ou hydro-alcool-acétonique.[5].

D'autres méthodes de purification sont proposées par HAGERMAN [16], telles que l'absorption par le Sephadex LH-20, ou leur précipitation sélective par l'ytterbium [36].

X. UTILISATION DES TANINS

Les tanins possèdent surtout des propriétés astringentes en usages externe et interne. On leur a trouvé aussi des propriétés antimicrobiennes, antivirales et hypoglycémiantes. Ce sont des inhibiteurs enzymatiques et de bons contre-poisons des alcaloïdes et des métaux lourds. [33]

Les emplois sont donc nombreux :

- En pharmacie, on les utilise pour leur action astringente, comme anti-diarrhéiques, vasoconstricteurs (veines et petits vaisseaux) et hémostatiques, mais surtout comme protecteurs veineux dans le traitement des varices et hémorroïdes.
- En Cosmétologie, ce sont aussi des astringents très utilisés, notamment sous forme de lotions. [33]
- En médecine, des études ont montrés que les tanins peuvent avoir un effet(voir annexe) :
 - Anti-cancérigène.
 - Antimicrobien.
 - Anti-mutagène. [8]
- Dans l'industrie, ils sont largement employés, dans l'industrie du cuir surtout, dans celle des vernis et peintures. [33]

Divers produits fabriqués à partir du tanin ont été mis au point et brevetés notamment [4] :

- **Un apprêt anticorrosion :**

Ce produit sert à traiter les surfaces d'acier rouillé avant l'application des peintures ; de telles surfaces devraient auparavant être nettoyées par des moyens mécaniques ou chimiques.

- **Convertisseur de rouille**

Il transforme l'acier oxydé en une surface lisse et scellée. Les essais ont révélé que le convertisseur de rouille au tanin de pin fonctionnait mieux que les convertisseurs commerciaux

- **Colles à bois**

Le tanin extrait est ajouté aux colles utilisées pour lier les copeaux de bois dans la production de panneaux de particules pour la construction

- **Antirouille**

Le tanin est ajouté à l'huile minérale pour protéger l'acier laminé à froid contre la corrosion durant le transport et l'entreposage

- **Encre :** en les faisant réagir avec les sels ferriques

- **Coagulation du caoutchouc**

- **Clarification des vins et des bières**

- **Tannage des peaux**

On remplace les tanins pour protéger le cuir car ils transforment les protéines contenues dans le cuir en produits insolubles résistant à la décomposition organique.

CHAPITRE III

L'EXTRACTION DES TANINS

III

L'EXTRACTION DES TANINS

I. INTRODUCTION [22]

L'extraction solide-liquide est l'opération fondamentale qui a pour but d'extraire, de séparer ou de dissoudre, par immersion dans un liquide ou par arrosage par un liquide, un ou plusieurs composants (solide ou liquide) mélangés à un liquide. C'est une opération de transfert ou d'échange de matière entre une phase solide, la matière à extraire, et une phase liquide, le solvant d'extraction, les constituants recherchés pouvant être soit le soluté, soit le résidu .

II. LES PROCÉDES D'EXTRACTION SOLIDE -LIQUIDE [22]

L'extraction solide-liquide regroupe plusieurs méthodes différentes. Cette diversité de méthodes, a été induite par plusieurs facteurs, dont la variété de matières premières, l'utilisation industrielle des extraits ainsi que les conditions de mise en contact entre les deux phases, on distingue :

- La lixiviation ou lessivage : Elle s'applique essentiellement à l'hydrométallurgie. Le solide (minéral), finement divisé, est mis en contact avec une liqueur d'attaque, chaude ou froide, qui solubilise le soluté.
- La percolation : Cette méthode consiste à laisser couler le solvant chaud sur un lit de solide finement divisé afin de dissoudre les composants solubles qui y sont contenus.
- La décoction : C'est l'opération dans laquelle le solide est mis à bouillir dans un liquide en vue d'extraire les parties solubles.
- L'infusion : C'est la mise en suspension d'un solide dans un liquide chaud ou l'arrosage du solide par ce liquide, afin de dissoudre les constituants utiles, suivie du refroidissement du mélange.
- La macération : C'est la mise en contact plus ou moins prolongé à froid d'un solide dans un solvant en vue d'extraire les parties solubles.

☉ La digestion : C'est une macération à chaud. Cette opération et la macération sont utilisées particulièrement en pharmacie et en parfumerie.

☉ L'éluion : Elle consiste à enlever un soluté fixé à la surface d'un solide par simple contact avec un solvant. C'est l'opération complémentaire à la fixation dans les opérations d'échange d'ions. Elle est fréquemment employée dans les méthodes d'analyse (chromatographie).

D'autres considérations interviennent dans la technologie de mise en œuvre d'une extraction solide-liquide : on distingue ainsi les processus continus ou discontinus, avec la phase solide en lit fixe, mobile ou dispersé ce qui distingue les appareils d'extractions. [23]

1. Extracteur à lit fixe ou immobile

Dans cette catégorie, les appareils sont constitués par des récipients ouverts ou fermés munis en leur base d'un dispositif d'égouttage supportant le lit de solide (tôle perforée, toile métallique, barres transversales). Des orifices sont prévus pour l'arrivée du solvant, la sortie de la solution, le changement et le déchargement du solide. Ils ne sont employés que dans le cas où l'extraction est facile et selon la méthode à étage unique ou à étages multiples.

On distingue deux types :

- ✳ Extracteurs ouverts : utilisés en extraction à l'eau et à basses températures. L'extraction se fait par percolation ou immersion complète.
- ✳ Extracteurs fermés : utilisés pour le traitement de solides de toutes tailles, avec des solvants chauds en phase liquide ou partiellement vaporisés, sous pression ou non, c'est le cas du SOXHLET.

2. Extracteur à lit mobile

Ce sont des appareils automatiques constitués par un système de convoyage entraîné mécaniquement, supportant les charges de solides, afin de pouvoir réaliser une extraction continue à étages multiples.

On distingue quatre types :

- ✳ Extracteurs à compartiments mobiles.
- ✳ Extracteurs à paniers mobiles.
- ✳ Extracteurs à chaîne de convoyage.
- ✳ Extracteurs à bande transporteuse.

3. Extracteurs à immersion

Ce sont des appareils dans lesquels la charge contenant beaucoup de fines particules, que les appareils à percolation auraient des difficultés à traiter, est immergée dans le solvant. Ils sont plus ou moins sensibles aux conditions de préparation du solide que les appareils précédents.

4. Extracteurs à agitation à charges dispersées ou en suspension

Les appareils de cette catégorie sont des mélangeurs dans lesquels le solide et le solvant sont mis en contact intime par agitation mécanique ou pneumatique. Ils sont utilisés pour l'extraction de particules de toutes tailles en discontinu et en continu.

On distingue deux types :

- ※ Extracteur à simple agitation.
- ※ Extracteurs à agitation multiples et à charge dispersée ou en suspension.

III. MECANISME DE L'EXTRACTION PAR SOLVANTS [42]

Dans le cas typique de l'extraction des matières végétales, le soluté est localisé dans des cellules végétales à parois très peu perméables.

L'extraction de ces matières par solvants, est un processus assez complexe, basé sur le phénomène de transfert de matière où le solvant pénètre en premier dans la cellule (solide), son rôle est de dissoudre le soluté s'y trouvant.

Après la dissolution du soluté dans le solvant, ce dernier se trouve saturé en soluté ce qui va provoquer par diffusion un transfert de matière du soluté vers le solvant non saturé.

Ce processus peut être résumé en quatre étapes :

1. Pénétration du solvant dans le solide.
2. Dissolution du soluté dans le solvant.
3. Transfert de la matière extraite à travers les membranes cellulaires.
4. Diffusion de la matière extraite de la surface du végétal vers le solvant non saturé.

IV. FACTEURS INTERVENANT DANS L'EXTRACTION SOLIDE-LIQUIDE [23]

L'extraction par solvant peut être influencée par plusieurs facteurs :

1. La température

L'élévation de la température permet généralement l'accroissement de la solubilité, de la diffusion du soluté et la diminution de la viscosité de la solution. Elle est limitée par le risque d'extraire des composés nuisibles, par le risque de dégradation thermique du soluté.

2. L'agitation du fluide

L'agitation du solvant en contact du solide permet le maintien des particules en suspension et l'homogénéité du milieu, a un effet toujours favorable sur l'opération.

3. Le taux d'humidité

Généralement l'humidité influe négativement sur le rendement dans le cas d'utilisation des solvants hydrophobes qui peuvent pénétrer dans la cellule pour extraire les produits.

4. La nature du solvant

Le choix du solvant repose sur plusieurs paramètres :

- a. Sélectivité.
- b. Température d'ébullition peu élevée.
- c. Grande capacité de dissolution.
- d. Faible viscosité.
- e. Sécurité de manipulation (point d'éclair, inflammabilité, toxicité).
- f. Prix du solvant et possibilité de recyclage.

5. La durée d'extraction

Il est conseillé d'arrêter l'extraction à l'instant où le rendement en produit de meilleure qualité soit maximum.

6. Nature et état du solide et du soluté

Plus la matière est divisée et plus la surface d'échange est grande et plus le parcours moyen du soluté est petit. La fragmentation fine s'impose lorsque le soluté est occlus dans un réseau d'inerte, mais une grande finesse du solide peut devenir un inconvénient quoique la division n'est pas toujours une règle générale.

V. L'EXTRACTION DES TANINS

Les solutions de tanins ont été dans les premiers temps extraites grâce à leur réactivité avec d'autres composés, elles étaient connues pour :

- * Précipiter les alcaloïdes (sulfate de cinchonine¹),
- * Complexer les ions des métaux lourds,
- * Réduire le KMnO_4 ,
- * Former des chélates² bleus violacés avec le FeCl_3 (préparation des encres).
- * Précipitation des protéines salivaires et des glycoprotéines buccales.

Le test le plus courant pour la recherche des tanins était basée sur la précipitation des solutions aqueuse de gélatine à 0.5% [31].

Comme déjà indiqué, les tanins sont solubles dans l'eau et dans l'alcool. On les extrait donc par des mélanges hydroalcooliques additionnés ou non d'éther et par l'acétone. [33]

VI. PROCÉDES D'EXTRACTION DU TANIN [39]

Il existe plusieurs procédés pour extraire du tanin, cependant, chaque installation ne doit contenir aucun élément en fer puisque ce métal réagit avec le tanin. Les appareils sont, en général, en bois ou en béton avec des liaisons et des conduites d'amenée en cuivre.

* Extraction dans des cuves : les écorces sont mises en contact avec de l'eau dans une cuve et chauffées avec de la vapeur tout en étant agitées à la fois. La solution obtenue est concentrée dans un évaporateur. Les résidus de l'écorce après extraction sont utilisés comme combustible. Ce procédé a l'avantage d'extraire la plupart du tanin à basse température en évitant de foncer la couleur de la solution. Cette méthode est toujours réalisée en pratique avec une succession de six cuves. On peut alors réaliser une extraction continue à contre-courant avec décantation dans chaque bac.

* Extraction dans une série de bidons tournés : une cascade de bidons est utilisée comme extracteur et l'agitation est provoquée par la rotation de ces bidons. La procédure est tout à fait identique à l'extraction dans des cuves, c'est-à-dire que la solution passe d'un bidon à l'autre.

* Extraction sous pression : cette méthode nous permet d'obtenir la plus grande quantité d'extrait total ; cependant, elle présente l'inconvénient majeur de décomposer le tanin. On obtient aussi un produit de couleur plus foncée et une grande quantité de produits parasites.

¹ Alcaloïde extrait du quinquina, utilisé dans le traitement de la malaria

² Composé chimique dans lequel une molécule intègre un élément métallique dans une structure en anneau.

* Extraction sous vide : le produit obtenu dans ce procédé n'est pas décomposé cette fois. Cette méthode est très efficace ; HOUGH (1919) en travaillant avec l'écorce de mimosa à 32°C (90 l d'eau et 25 kg d'écorce) a trouvé que 75% de tanin avait été extrait.

VII. FACTEURS INTERVENANT DANS L'EXTRACTION DES TANINS

1. L'effet de la température [38]

Peu d'études ont été menées sur l'effet de la température. Néanmoins, dans un travail fait par CHAVAN et ses collaborateurs, en trempant les graines dans de l'eau distillée à 30 °C le rendement atteint est de 31% pendant 24 h. Une fois trempés à 100°C, on obtient le même rendement mais pendant une durée de temps égale à 20mn. L'hydroxyde de sodium à une concentration de 0,05 M extrait 84 % de tanin, une fois trempés à 30°C pendant une durée de temps égale à 24 h. Lorsque l'extraction s'est déroulée à 100°C ,le temps nécessaire à l'obtention de la même quantité est de 20mn. Ainsi, l'extraction à haute température augmente le rendement et réduit le temps. L'augmentation de la concentration en hydroxyde de sodium de 0,005 à 0,05 améliore le rendement de 36 à 84 % . L'hydroxyde de potassium et le carbonate de sodium produisent des résultats similaires.

Pour quelques arbres les températures optimales d'extraction sont données par le tableau III.1: [46]

Tableau III.1: Température d'extraction en °C des différents matériaux tannants

	Température d'extraction (°C)		Température d'extraction (°C)
Ecorce de chêne	90-100	Bois de châtaignier	100-120
Bois d'épicéa	90-100	Bois de quebracho	100-120
Ecorce de saule	90-100	Sumac	50-60
Ecorce de bouleau	90	Algarobille	90-100
Ecorce de hemlock	90-100	Badane	60-80
Ecorce de mimosa	70-80	Vallonées	90-100
Ecorce de mangrove	80-90	Trillo	60-80
Bois de chêne	100-120	Myrobolam	80-90

2. L'effet de l'agitation

L'agitation des particules dans le solvant permet leur maintien en suspension et l'homogénéité du milieu. Son effet est souvent favorable sur l'opération d'extraction. Les résultats des études de LOUCIF [24] seront exposés dans la partie expérimentale.

3. La nature du solvant

L'extraction des tanins a fait l'objet de plusieurs études. Nous exposerons brièvement les principaux résultats obtenus.

JULKUNEN-TIITO [41] trouve, suite aux essais de différents solvants que le méthanol à 80% est le meilleur solvant. Les résultats par ordre décroissant sont comme suit : Méthanol à 80% -Eau distillée, 0,2M NaCl - Diéthyl éther.

NACZK, SHAHIDI et SULLIVAN [32] procèdent à l'extraction des tanins en testant plusieurs solvants ; le méthanol, l'acétone, le N,N-dimethyl formamide, ainsi que leurs combinaisons avec de l'eau ou de l'HCl concentré. Ils ont trouvé que l'utilisation de solvants purs était sans efficacité pour l'extraction des phénols et particulièrement des tanins. Cependant, comme le soulignent-ils, l'addition de l'eau augmente cette efficacité.

Alors que MAKKAR et BEKKER [25], notent que les tanins sont généralement extraits en utilisant des solutions organiques comme solvants, généralement le méthanol ou l'acétone. La présence de concentrations différentes de méthanol dans l'échantillon contenant les catéchines ou les tanins n'altère pas les cinétiques de leur réaction ; mais l'absorbance en dépendait; plus il y a du méthanol, plus l'absorbance est grande. Comme le rapportent ils, en présence d'acétone, la durée de temps de la réaction pour les catéchines et les tanins est différente, elle dépend de la concentration en acétone et de la température de la réaction.

Lors de l'extraction, des mécanismes diffusionnels sont mis en jeu sur lesquels vont intervenir différentes caractéristiques physico-chimiques du solvant. Les propriétés physico-chimiques des solvants utilisés sont présentées dans le tableau III.2 :

Tableau III.2 : propriétés physico-chimiques des solvants utilisés [24]

SOLVANT	ACETONE C ₃ H ₆ O	METHANOL CH ₄ O
Masse moléculaire (g/mole)	58,08	32,04
d_4^{20}	0,79	0,791
Solubilité g/100mol à 20°C -dans l'eau -de l'eau dans le solvant	Miscible Miscible	Miscible Miscible
Viscosité centipoïse à 20°C	0,0085	/
Température d'ébullition sous 760 mm Hg (°C)	56	65
Chaleur de vaporisation (cal/g)	122,7	/
Chaleur spécifique (cal/g°C)	0,538	/
Indice de réfraction à 20°C	1,3584	1,329
Pureté (%)	99	99

4. La durée de l'extraction

Le temps d'extraction varie largement de 20 mn à 24 h. Cependant, plusieurs phénols tendent à s'oxyder facilement durant une simple préparation et extraction, et de là une longue durée de temps d'extraction peut résulter d'une teneur faible en tanin. Quelque fois l'addition d'agents convenables de réduction aux solvants d'extraction résulte une augmentation en rendement des composés phénoliques. [9]

VIII. PRINCIPAUX TRAVAUX EFFECTUES SUR L'EXTRACTION DES TANINS

Les principaux travaux effectués sont résumés dans le tableau III.3:

Tableau III.3 : Principaux travaux effectués sur l'extraction des tanins

Matière végétale	Solvant utilisé	Soluté	Méthode d'analyse	Objectif
La graine de Sorghum [40]	95 % éthanol	Tanin condensé	Chromatographie sur couche mince	<ul style="list-style-type: none"> ※ Isolation ※ fractionnement ※ caractérisation
Feuilles du saule [41]	Plusieurs	Tanin condensé	<ul style="list-style-type: none"> • Chromatographie Gazeuse • Méthode Folin-Ciocalteu 	<ul style="list-style-type: none"> ※ Effet du séchage ※ Temps d'extraction ※ Effet du solvant
Feuilles de dicotyledon [36]	Acétone eau (7:3, v/v)	Phénols solubles + Tanins	Détermination gravimétrique par précipitation du Trivalent Ytterbium	Détermination gravimétrique par précipitation des protéines
Robinia pseudo acacia-L (Feuilles) [21]	Acétone eau (7:3, v/v) avec 0,5% d'acide ascorbique	Tanin condensé	Chromatographie sur couche mince	<ul style="list-style-type: none"> ※ Fractionnement ※ Caractérisation ※ Capacité de précipitation des protéines
Feuilles [26]	Acétone-eau (7:3)	Tanin	<ul style="list-style-type: none"> • Détermination gravimétrique • Méthode Folin-Ciocalteu • Méthode de vanilline-Hcl • Précipitation des protéines 	Détermination gravimétrique et corrélation avec les méthodes chimiques et la précipitation des protéines
Feuille d'arbres (5 types d'arbres) [27]	70 % d'acétone aqueuse avec 0,1 % d'acide ascorbique	Tanin	Chromatographie sur couche mince	Isolation des tanins par chromatographie sur couche mince et leurs propriétés
Le bois de chêne [35]	Solution à 12 % d'éthanol	Ellagitanins	/	Extraction des ellagitanins, selon leurs teneurs
Quebracho (feuilles) [12]	70 % d'acétone aqueuse	Tanin condensé	<ul style="list-style-type: none"> • Chromatographie sur couche mince • précipitation par la méthode de Trivalent Ytterbium 	Isolation avec le Trivalent -Ytterbium et par chromatographie sur couche mince

Haricot. Séché [6]	<ul style="list-style-type: none"> • Méthanol 1% HCl • Méthanol à 100% 	Tania	Méthode de vanilline - HCl	Effet du stockage et du broyage. sur l'analyse
Ecorce de palétuvier [39]	Eau	Tanins condensés + tanin hydrolysables	Méthode Folin-Ciocalteu	Modélisation du transfert de matière dans une colonne puisée à disques et couronnes
Thé vert [44]	plusieurs	Cathéchine Caffeines Acide gallique	HPLC	Isolation par HPLC
Graines légumineuses [29]	Plusieurs	Tanin condensé	Précipitation des protéines	Effet thermique (cuisson)

CHAPITRE IV

LE TANNAGE

IV

LE TANNAGE

I. INTRODUCTION

L'utilisation de la peau et du cuir remonte aux temps les plus reculés. Les fouilles archéologiques, en Egypte en particulier, permettent d'affirmer que le cuir était un matériau très utilisé dans les civilisations anciennes.

Le cuir est connu de tous, mais bien peu savent ou imaginent les multiples étapes et les transformations complexes qui se succèdent, depuis le prélèvement de la peau sur le corps des animaux abattus jusqu'aux objets souvent luxueux exposés dans les vitrines de nos magasins.

II. HISTORIQUE [46]

Un grand nombre d'opérations de tannage ont leur origine dans l'expérience accumulée de génération d'artisans, On y reconnaît moins facilement les résultats de la recherche Scientifique. Il n'y a guère que 100 ans que l'on tanne à l'aide de certains sels de chrome (KNUPP, 1858). Le tannage au formaldéhyde a été découvert en 1898 par PAYNE et PULLMAN. Le tannage aux quinones en 1908 par MEUNIER et aux sulfo-chlorures en 1940 par IMMENDÖRFER. La première matière tannante de synthèse qui approchait des tanins végétaux a été trouvée par STIANSY en 1911. Avant ces découvertes, les tanneurs ne connaissaient que les tanins d'origine végétale, l'alun et les graines tannantes naturelles. C'est ARMAND SEGUIN qui, le premier, exposa des idées et des vues importantes sur la théorie du tannage.

III. LA PEAU [46]

La matière première essentielle de la tannerie et de la mégisserie est la peau. L'industrie utilise presque uniquement les peaux des mammifères et, en outre, celles de quelques poissons et reptiles. Bien qu'il y ait des différences essentielles, structurelles et chimiques entre ces

deux catégories, on y distingue toujours trois éléments, l'épiderme, le derme et le tissu sous-cutané (figure1).



Figure 1 : Coupe transversale de la peau vue au microscope.

L'*épiderme* situé côté poil comprend plusieurs couches de cellules superposées. Il est formé principalement d'une protéine, la kératine, riche en soufre, insoluble dans l'eau, les solvants organiques et dans les solutions diluées d'acides et de bases, mais fortement attaquée par les solutions alcalines concentrées et les solutions réductrices alcalines. Cette dernière propriété est mise à profit dans l'épilage des peaux.

Le *derme*, partie principale de la peau, diffère de l'épiderme par sa plus grande épaisseur et par sa constitution. Tandis que l'épiderme est formé de cellules, le derme est constitué par un feutrage serré de fibres de deux sortes: les fibres blanches (ou collagènes) et les fibres jaunes (ou élastiques).

Le *tissu sous-cutané* n'a pas de limite très nette avec le derme. Il est constitué d'un feutrage de fibres dermiques très lâche et renferme beaucoup de cellules grasses, d'où son nom de tissu adipeux. En partie détruit au moment de la dépouille de l'animal, il est complètement éliminé mécaniquement dans l'opération d'écharnage pratiquée par le tanneur.

IV. LES TECHNIQUES DE TANNAGE [19]

Le cuir est connu de tous, mais bien peu savent ou imaginent les multiples étapes et les transformations complexes qui se succèdent, depuis le prélèvement de la peau sur le corps des animaux abattus jusqu'aux objets souvent luxueux exposés dans les vitrines de nos magasins.

1. Préparation de la peau

Les animaux abattus sont dépouillés ; la peau est séparée de la carcasse manuellement à l'aide de couteaux, ou mécaniquement par arrachage.

La peau ainsi obtenue est appelée peau fraîche. C'est un matériau très souple. Sur une face se trouvent les poils, c'est le « côté poils ». L'autre surface, appelée « côté chair », montre des résidus de chair et de graisse ainsi que de nombreux vaisseaux sanguins.

2. Conservation des peaux

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

Les moyens employés ont pour but de déshydrater plus ou moins fortement la peau afin d'empêcher ou d'arrêter le développement microbien

Il existe trois modes de traitement pour assurer cette conservation :

- * Le salage.
- * Le séchage.
- * Le salage et le séchage combinés.

La peau traitée par l'une de ces opérations est appelée « peau brute ».

3. Transformation de la peau en cuir

La transformation de la peau en cuir comporte toujours trois phases principales :

- * Le travail de rivière,
- * Le tannage
- * Le corroyage-finissage.

1) Le travail de rivière

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

Les opérations du travail de rivière sont les suivantes :

- a) Trempe ou reverdissage,
- b) Epilage et pelanage,
- c) Ebouillage,
- d) Echarnage,
- e) Façonnage ou Décrassage,
- f) Déchaulage - Confitage.

a) Trempe ou reverdissage

C'est le premier traitement effectué en tannerie. Il a pour but de faire reprendre à la peau l'eau qu'elle a perdue au cours de la conservation, et d'éliminer les impuretés, souillures, etc. Il s'agit de ramener la peau à un état semblable à celui de la peau fraîche, c'est-à-dire de la réhydrater au maximum; Pour cela, les peaux sont traitées dans des cuves ou dans des

appareils à agitation (foulon-coudreuse) pendent une période d'un à quatre jours selon le mode de conservation.

b) Epilage et pelanage

Ces deux opérations se font généralement simultanément. L'épilage a pour but d'éliminer ou de faciliter l'élimination de l'épiderme et des poils. Le pelanage est une action chimique sur le derme provoquant une légère dégradation des fibres. Cette dégradation augmente la réactivité du collagène avec les matières tannantes et exerce une influence sur les propriétés physiques du cuir fini.

Pour atteindre ces objectifs, les peaux révérites sont traitées par des solutions alcalines appelées « Pelain » On utilise des pelains de chaux à action relativement faible et lente et des pelains chaux-sulfure de sodium plus actifs.

c) Ebouillage

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

d) Echarnage

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

e) Façonnage ou Décrassage

Opération destinée à éliminer mécaniquement par frottement les résidus épidermiques enfermés dans les follicules pileux afin d'obtenir une fleur très propre et lisse. En effet, si ces résidus restent dans la peau ils donnent après tannage des produits durs qui rendent la fleur rugueuse. Très souvent, les colorants se fixent différemment, ce qui provoque un mauvais unisson du cuir teint.

Cette opération se fait à la machine et plus spécialement sur les petites peaux : veaux - chèvres - chevreaux - agneaux.

f) Déchaulage

Au cours des opérations précédentes on a éliminé, d'une part, l'épiderme et les poils, et d'autre part, le tissu sous-cutané. Il ne reste que le derme de la peau, qui sera transformé en cuir.

Mais à ce stade le derme n'est pas pur. Il représente une combinaison du collagène avec les produits alcalins utilisés pour l'épilage-pelanage. De plus, sous l'action des produits basiques, le derme est gonflé, c'est-à-dire qu'il a absorbé de très grandes quantités d'eau.

Dans cet état, il n'est pas possible de passer au tannage. Il est nécessaire d'éliminer les produits combinés au collagène, c'est le but du déchaulage.

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

- * soit par des acides faibles (acétique - lactique butyrique) ;
- * soit par des sels acides (bisulfite de sodium) ;
- * soit par des sels d'ammonium (sulfate-chlorure).

Le déchaulage se pratique sous agitation dans des foulons ou des coudreuses ; la durée varie avec le produit déchaulant employé et avec l'épaisseur de la peau. (Durée : 2 à 18 heures).

Le déchaulage se termine par un rinçage qui élimine les sels solubles formés.

Pour certaines catégories de peaux : veaux, moutons, chèvres, par exemple, le déchaulage s'accompagne d'un confitage.

Il s'agit d'une action biochimique effectuée au moyen de produits enzymatiques, qui a pour but de dégrader les fibres élastiques, contribuant ainsi à augmenter la souplesse du cuir. En outre, les enzymes complètent la dégradation des résidus épidermiques, donnant ainsi une fleur plus propre et plus lisse.

Pour que les enzymes aient une action efficace, l'opération est faite dans des foulons ou des coudreuses à une température de 37° C.

A la fin du travail de rivière, il ne reste que le derme de la peau initiale, à peu près pur. Ce matériau s'appelle « la peau en tripe ».

C'est une substance blanche, visqueuse, très putrescible. Il n'est pas possible de conserver cette peau en tripe dans cet état. Il est donc nécessaire de passer au tannage dans les plus brefs délais.

Cependant, dans certains cas, on pratique un traitement intermédiaire, qui n'est pas une opération du travail de rivière, ni une opération de tannage. C'est le picklage.

L'opération consiste à traiter la peau en tripe par une solution d'acide fort en présence de sel, généralement de l'acide sulfurique et du chlorure de sodium ou sel marin.

Le picklage acidifiant et déshydratant la peau peut être utilisé pour différents buts : pour assurer la conservation de la peau en tripe — pour préparer la peau en tripe au tannage au chrome.

2) Le tannage

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

- très hydraté,
- très putrescible,
- très sensible à l'eau chaude,
- corné, translucide à l'état sec

en cuir, produit

- peu hydraté,
- imputrescible,
- plus résistant à l'eau chaude.
- opaque, souple ou plastique l'état sec.

Le tanneur dispose d'un grand nombre de produits tannants (produits capables de se fixer sur la peau en tripe et de provoquer le tannage), qui diffèrent beaucoup par leur origine, leur structure chimique et leur action. On distinguera, d'après WINNACKER [46] :

— Les tanins qui forment une combinaison relativement très stable avec le derme par le moyen d'une condensation chimique. Font partie de ce groupe les aldéhydes et les quinones (*tanins de condensation*).

— Les tanins qui agissent en tant que sels hydrolysant de métaux polyvalents. Ils se lient au complexe métallique portant des groupes hydroxyles soit par des valences principales, soit par coordination. Ce mode de liaison dépend du pH et possède un domaine de pH de plus grande stabilité. En font partie par exemple les tannages à l'alun et au chrome (*tanins minéraux*).

— Les tanins qui sont apposés le plus souvent en très grande quantité à la substance du derme par des valences coordonnées et qui peuvent être détachés assez facilement, surtout si les liquides de lavage ont une réaction alcaline (*tanins aromatiques*).

Le choix de l'agent tannant est fait suivant le cuir que l'on désire et surtout sa destination.

D'après la classification de WINNACKER [46] on distingue:

a) **Le tannage aux tanins condensés** : En font partie les tannages, accessibles grâce au développement de la chimie, au formaldéhyde (1891), aux quinones (MEUNIER ET SEYEWETZ, 1906) et au sulfochlorure (IMMENDÖRFER, 1940) ainsi que très probablement le chamoisage qui est l'une des plus anciennes méthodes de tannage. Ces modes de tannage ont en commun une réaction de condensation dans laquelle une liaison homéopolaire se forme entre un atome d'azote du collagène et un atome de carbone ou de soufre du tanin. La montée de la température de retrait du collagène qui se fait avec le tannage fait supposer qu'il se forme un certain nombre de pontages entre des molécules de collagène voisines.

b) Tannage minéral

Ce mode de tannage a pris de plus en plus d'importance depuis le début du XX^{ème} siècle, notamment sous la forme du tannage au chrome ; il fournit en peu de temps un cuir aux propriétés précieuses. Le cuir préparé par tannage minéral est actuellement prédominant.

Le tannage minéral utilise les sels hydrolysants des métaux de valences 3 et 4. Les sels du chrome trivalent jouent actuellement le rôle le plus important. Viennent ensuite les sels trivalents de l'aluminium, du fer et, dans une moindre mesure, les sels quadri-valents du zirconium et trivalents du titane. Il faut également tenir compte des sels trivalents du cérium et de ceux du zinc et peut-être de l'étain quadrivalent. Les sels de ces métaux ont une action tannante nette.

c) Le Tannage aux tanins polyaromatiques

On distingue le tannage aux substances d'origine végétale et aux substances de synthèse. Ces « syntans » ont de commun avec les tanins naturels qu'ils sont formés par la liaison de noyaux aromatiques. Dans les tanins végétaux, les éléments aromatiques sont toujours de nature phénolique, dans les syntans le plus souvent également des phénols, mais dans d'autres également des aromatiques non phénoliques.

On peut aussi, suivant l'origine des produits tannants, les classer en : tannage par substances d'origine végétale (tanins végétaux); produits minéraux (sels de chrome, d'aluminium, de zirconium, etc.); et produits organiques autres que les tanins (tanins synthétiques; composés organiques: formol, quinone; huiles pour chamoisage).

Le tannage avec les tanins végétaux est conseillé pour faire du cuir à semelle; pour avoir un cuir à fleur fine, on préconise le tannage au chrome; le tannage au formol et le tannage aux tanins synthétiques permettent d'avoir un cuir blanc. Pour obtenir des gants lavables, il ne faut pas que la peausserie soit tannée ou uniquement tannée à l'alun. Le tannage végétal convient à la fabrication de cuirs fortement nourris et le tannage à l'huile donne une peausserie d'une souplesse remarquable.

V. PRINCIPE DU TANNAGE VEGETAL MODERNE [14]

La théorie chimique du tannage végétal a été étudiée depuis de nombreuses années, sans qu'on ait pu en tirer beaucoup de conclusions de valeur pratique. Plusieurs raisons expliquent cet échec apparent. Les tanins végétaux sont des mélanges de matières extrêmement complexes.

Ce sont des substances colloïdales et de taille des particules qu'elles contiennent varient grandement sous des influences diverses. D'autre part, la protéine avec laquelle elles réagissent peut elle même varier sur une gamme étendue de structure physique et chimique, selon le traitement qu'elle a reçu au cours du pelanage et des conditionnement qui précèdent le tannage.

On peut dire que le tannage végétal est une réaction chimique entre les groupes NH_2 à charge positive (cations), de la molécule du collagène et des molécules du tanin à charge négative (anions). Le collagène a une grande affinité pour l'eau et est sujet à la putréfaction. Une fois la protéine tannée, cette affinité est très réduite ou nulle, et on peut alors dire que le collagène est "tanné". Le tannage peut ainsi se définir comme procédé qui supprime des groupes polaires actifs, élimine l'eau et protège les liaisons polypeptides".

Les trois phénomènes principaux qui influencent la rapidité du tannage ainsi que les propriétés du cuir tanné sont :

- 1) l'équilibre électrolytique
- 2) le taux de diffusion
- 3) la fixation du tanin (ou tannage proprement dit).

Il faut souligner que ces trois phénomènes sont loin d'être indépendants. Ils s'accomplissent simultanément et peuvent avoir même un effet plus ou moins grand les uns sur les autres, ce qui veut dire qu'ils peuvent poser certains problèmes au tanneur.

1. EQUILIBRE ELECTROLYTIQUE

Il est nécessaire d'arriver à un équilibre entre la peau et les électrolytes (les sels et les acides), dans la liqueur tannique, aussi rapidement que possible, car pendant la période de déséquilibre, des modifications de la structure fibreuse de la peau peuvent se produire, provoquant une distorsion de la surface de la fleur et du grain "creux".

2. DIFFUSION

Le tanin doit diffuser à travers les couches extérieures de la peau, côté fleur et côté chair, et pénétrer dans la structure fibreuses du derme, jusqu'à ce que l'eau libre entre les fibres soit expulsée, et que la liqueur tannique s'y substitue.

Facteurs qui influencent la diffusion

a) le mouvement mécanique des cuirs

Le mouvement mécanique en cours de tannage peut aider considérablement la diffusion. D'abord, grâce à l'agitation de la liqueur tannique, l'eau chassée de la peau est remplacée plus rapidement par la liqueur extérieure plus concentrée. Ensuite, la concentration de cette liqueur est uniformément maintenue, évitant ainsi la formation de poches de liqueur de faible et forte concentration, ce qui arrive effectivement dans des conditions statiques. Enfin, l'effet de pompage dû à la flexion contenue des fibres qui expulsent d'eau pour introduire la liqueur tannique aide la diffusion.

b) Teneur en tanin

Le taux de diffusion est proportionnel au rapport entre la teneur en tanin de la liqueur extérieure, et celle de l'intérieur de la peau entre les fibres. Il est évident que dans les premières étapes du tannage où la teneur tannique de la liqueur interne est très faible, plus la concentration en tanin de la liqueur externe est forte, plus rapide sera la diffusion.

c) Température

Le taux de diffusion est étroitement lié à la température. Si on laisse cette dernière tomber à zéro, le tannage cesse virtuellement, tandis qu'une légère hausse au-dessus de la normale (qui doit être réglée par référence aux limites supérieures de sécurité de la chaleur que peut supporter la peau partiellement tannée ou brute), accélérera la diffusion de la liqueur tannique dans la peau.

A des températures plus élevées, il y a une réduction de la cohésion du collagène qui facilite la pénétration, et aussi la libération d'une certaine quantité d'eau combinée qui laisse quelques unes des unions de la chaîne du collagène libre de réagir avec le tanin.

La meilleure diffusion due à une hausse de la température provient aussi partiellement d'une diminution de la viscosité qui résulte principalement de la réduction de la taille de la molécule de tanin ou des agrégats de molécules leur permettant de pénétrer dans un endroit autrement

inaccessibles. Le léger réchauffage d'une liqueur réduit légèrement les matières insolubles qu'elle contient, mais une trop grande hausse de température provoque une oxydation qui cause, au contraire, une précipitation des matières insolubles.

3. FIXATION DU TANIN

Le tannage proprement dit commence dès l'instant où la solution tannique diffuse dans la peau. Le tanin quitte le stade liquide pour s'attacher aux fibres avec libération simultanée d'une quantité d'eau combinée.

Comme c'est le cas pour la diffusion, plusieurs facteurs déterminent la rapidité de la fixation du tanin, plusieurs de ces facteurs sont liés entre eux, et affectant non seulement la fixation du tanin, mais aussi sa diffusion.

a) le pH

Le tannage peut avoir lieu dans une gamme étendue de valeurs pH. Dans la gamme des pH normalement utilisés pour tannage végétal, une diminution du pH affecte considérablement la rapidité de la fixation, car, si le pH est très bas, la fixation devient si rapide, et les interstices capillaires, dans les couches externes la peau, se remplissent tellement de tanin libre que la pénétration du tanin, dans les couches plus profondes, devient virtuellement impossible. Par contre, c'est au point isoélectrique du collagène (pH d'environ 5,0), que la fixation de tanin est la plus faible. Pour cette raison, beaucoup de systèmes de tannage rapide recommandent de commencer le tannage proprement dit aux alentours de ce pH, et ainsi la fixation de tanin est au minimum et la pénétration complète est obtenue, on réduit le pH du système, d'habitude au moyen d'un acide organique, afin de "fixer" le tanin à l'intérieur du cuir.

b) Teneur en acide

Une certaine quantité d'acide est nécessaire pour que l'opération du tannage évolue de façon satisfaisante. Premièrement, pour maintenir au niveau correct le pH de la liqueur tannique, et, deuxièmement, pour satisfaire "l'avidité" du collagène pour les substances acides (attirés par les groupes aminés ionisés positivement).

c) Concentration de tanin

Ce facteur peut paraître, à première vue, évident : il est nécessaire de fournir au tannage la quantité de tanin requise pour tanner la peau, compte tenu des pertes inévitables, pour produire le type de cuir désiré. Comme déjà mentionné, pendant le tannage, la liqueur tannique diffuse dans la structure de la peau, au fur et à mesure que l'eau en est chassée, si bien qu'à la longue, la concentration du tanin dans les interstices de la structure du cuir est presque, mais pas tout à fait la même qu'à l'extérieur.

d) Taille et viscosité des particules

Tous les jus de tannerie sont des solutions colloïdales de nature complexe, de mélanges de matières polyphénoliques et de sels. Ces complexes sont plus ou moins polymérisés ou condensés, et la taille des agrégats de molécules de tanin varie de façon considérable.

Plus la particule est petite, plus il lui est facile de pénétrer la peau en tripe. La taille des molécules de tannin varie de façon considérablement modifiée par des moyens chimiques. Il est possible, par traitement au bisulfate de soude, pendant et après l'extraction, de modifier, dans certaines limites, la taille des molécules des tanins végétaux, quoique des chercheurs d'Afrique du Sud considérant que le mécanisme de la réaction mérite une investigation plus approfondie.

VI. QUALITE DES CUIRS [43]

Le cuir est une matière hétérogène. Il n'y a pas deux cuirs semblables; cela tient surtout à l'hétérogénéité de la peau: non seulement les différentes parties de la peau ne présentent pas la même texture, mais aussi la race, le sexe, l'âge de l'animal, la nourriture, le mode d'élevage, influent sur la nature de la peau.

L'appréciation de la qualité d'un cuir est donc délicate et exige une grande compétence. L'examen du cuir porte sur des éléments mesurables et sur des éléments non mesurables.

L'analyse chimique du cuir a pour but de rechercher non seulement les constituants naturels du cuir (substance dermique, tanins combinés, eau, etc.), mais encore les matières incorporées au cours du tannage et du corroyage (matières grasses, matières minérales diverses, excès de tanin, etc.).

Les essais traditionnels sont les suivants: dosages de l'humidité, des matières grasses, des matières lavables à l'eau (tanins non combinés à la substance dermique), des matières minérales, mesure de l'acidité.

Les essais physico-mécaniques portent sur la résistance à la traction, l'allongement sous la charge de rupture, la résistance à la déchirure, la résistance à l'abrasion, la tenue à la chaleur, la dureté, la densité, la résistance de la fleur à la flexion, la capacité d'absorption de l'eau, la perméabilité à la vapeur d'eau, etc. Suivant l'utilisation du cuir, on fixe les tests à lui faire subir.

Tandis que les éléments non mesurables consistent principalement dans l'aspect de la fleur (un bon cuir a une fleur fine et uniforme, un grain serré et lustré), l'aspect de la chair (un bon cuir a une chair uniforme, bien écharnée ou nettement refendue s'il s'agit d'un cuir refendu), les défauts provenant de l'animal vivant ou de l'habillage, de la conservation de la peau brute, du tannage, les qualités de toucher (fleur soyeuse, cuir agréable au toucher: cuir qui a «de la main»).

PARTIE
EXPERIMENTALE

CHAPITRE V

L'EXTRACTION DES TANINS

V

L'EXTRACTION DES TANINS

I. INTRODUCTION

L'étude expérimentale concerne l'extraction des tanins à partir de l'écorce de pin d'Alep provenant d'une menuiserie de «KHENCHLA», avec lesquels on va tanner des peaux de métis (peau très fine, fruit du croisement chèvre/mouton), provenant de la tannerie, mégisserie de ROUBA.

II. EXTRACTION DES TANINS

Les caractéristiques de l'écorce utilisée, ont été déterminées par BENSELAMA [4]; la masse volumique est $\rho=1.77\text{g/ml}$, l'humidité de l'écorce a été déterminée par la méthode de DEAN et STRACK, et a été évaluée à 13.97% ; tous les résultats obtenus le long de ce travail ont été exprimés par rapport à la matière sèche.

1. Le protocole expérimental

Le montage expérimental de l'extraction solide-liquide par solvant volatil est donné par la Figure V.1.

Le protocole expérimental suivi pour la réalisation de cette extraction est le suivant:

- * broyer ensuite tamisée l'écorce du pin d'Alep, afin de préparer des échantillons de granulométrie précise.
- * Mettre en marche le bain thermostaté à une température selon les conditions opératoires.

- * Peser avec une balance électronique digitale (SARTORIUS 1602 MP8-1 précision 10^{-4}) la quantité nécessaire de l'écorce.
- * Mettre l'écorce dans un ballon contenant un barreau magnétique
- * Verser dessus le solvant par petite quantité afin d'éviter l'écoulement le long des parois (risque de perte).
- * Assembler le montage, les vapeurs du solvant se condensent dans le réfrigérant.
- * Mettre en marche l'agitation magnétique.
- * Avec une seringue graduée prélever la quantité désirée de la solution en un laps de temps précis (selon les conditions opératoires).
- * Mettre ces prélèvements dans des tubes à essais après filtration.

L'analyse des tanins est faite par la méthode colorimétrique de FOLIN-CIOCALTEU, qui est décrite par SRISUWAN [39], comme suit :

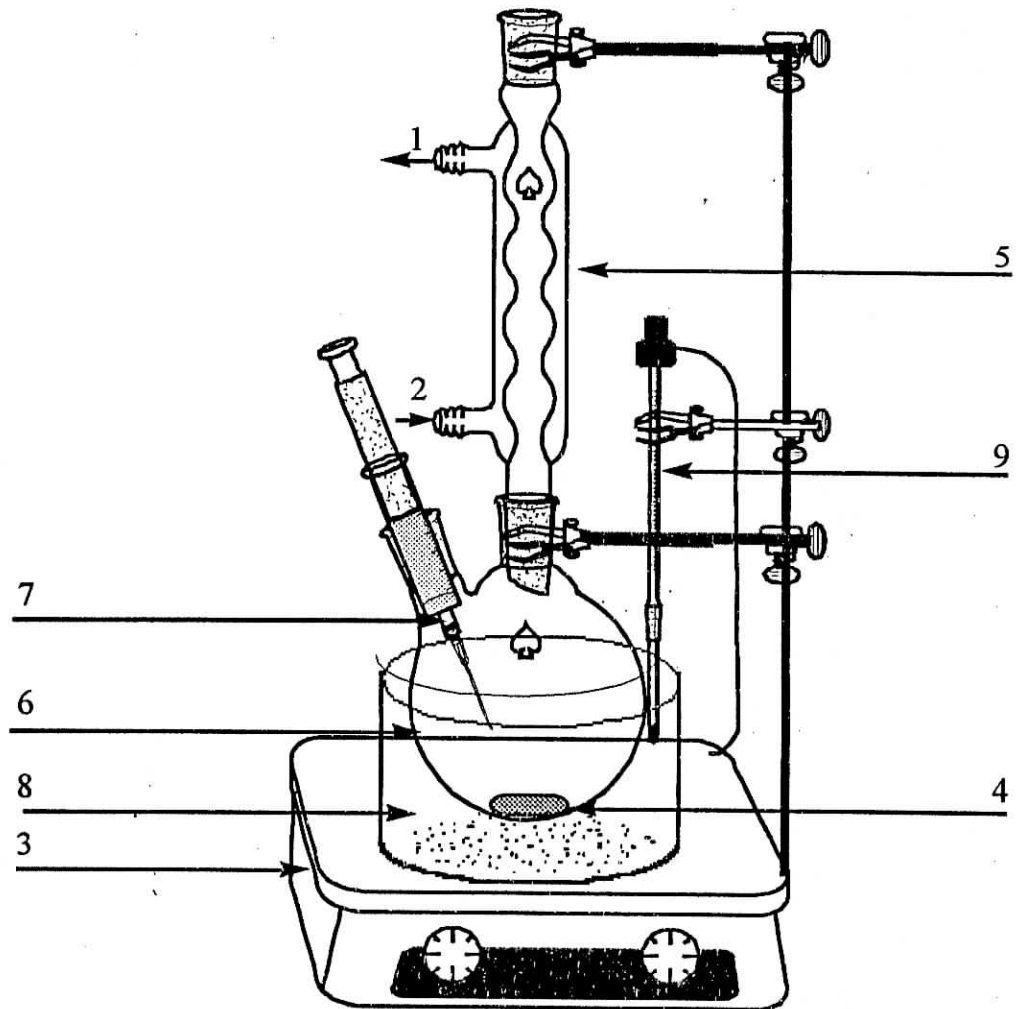
En présence de phénols, le mélange d'acides phosphotungstique ($H_3PW_{12}O_{40}$) et phosphomolybdique ($H_3PMo_{12}O_{40}$) est réduit en oxydes bleus de tungstène (W_8O_{23}) et de molybdène (Mo_8O_{23}) que l'on détermine par colorimétrie.

Réactifs employés

1. **Réactif de FOLIN-CIOCALTEU** : tungstate de Na, H_3PO_4 , HCl, sulfate de Li, Br, préparation complexe, utiliser de préférence le réactif prêt à l'emploi, qui doit être à peine verdâtre
2. Na_2CO_3 4.25%.

Mode opératoire

- 1) On verse dans une fiole jaugée
 - 0.2 ml d'échantillon dilué (100 fois).
 - 1 ml de réactif de FOLIN-CIOCALTEU
 - 20 ml Na_2CO_3 4.25%
 - 2) Agiter, verser dans un tube à essais
 - 3) Porter au bain - marie à $70^\circ C$ pendant 20 mn
 - 4) Refroidir sous un courant d'eau froide
 - 5) Analyser au spectromètre à 760 nm par rapport à une solution témoin (eau distillée) a l'aide d'une courbe d'étalonnage établie avec des concentrations en tanin définies, on peut exprimer directement les résultats en grammes de tanin par litre de solution cette méthode est couramment utilisée dans l'industrie du vin et est reconnue comme la méthode la plus appropriée.
- * Après la récupération des extraits, on évapore le solvant à l'aide d'un évaporateur rotatif. A la fin, on récupère des solutions aqueuses de tanins pour le tannage.



1. Sortie d'eau de refroidissement.
2. Entrée d'eau de refroidissement.
3. Plaque chauffante avec agitation magnétique.
4. Barreau magnétique.
5. Réfrigérant.
6. Ballon.
7. Seringue
8. Bain thermostaté.
9. Thermomètre de régulation.

Figure V.1: Dispositif de l'extraction des tanins

2. La courbe d'étalonnage

On prépare des solutions de tanin de différentes concentrations à partir d'un échantillon de tanin (RHONE-POULENC), on préfère préparer des solutions assez diluées, on procède ensuite au mode opératoire de la méthode de FOLIN-CIOCALTEU, et on détermine la densité optique des différentes solutions et on les porte dans la figure V.2.

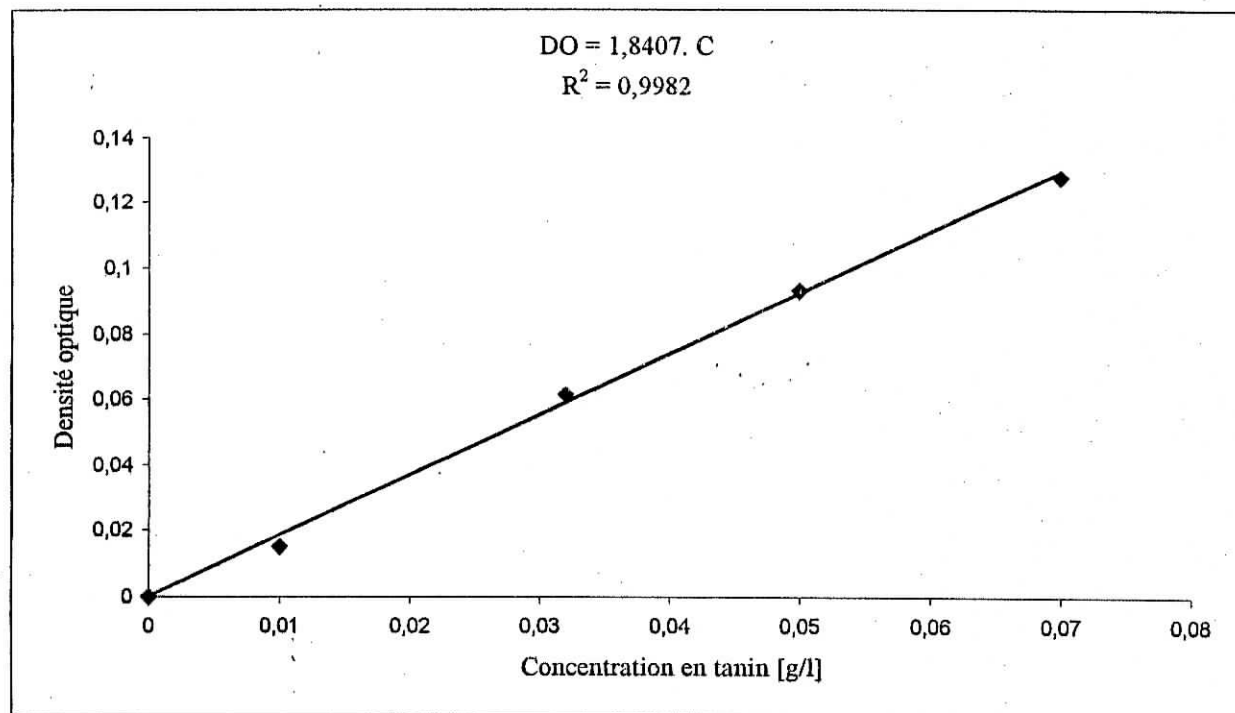


Figure V.2 : Courbe d'étalonnage.

3. Travaux antérieurs

LOUCIF [24] a mené une étude sur l'écorce de pin d'Alep à l'échelle laboratoire, les résultats sont présentés dans ce qui suit

* Choix du solvant

L'eau a longtemps été utilisée comme solvant lors de l'extraction des tanins.

Pour une première série d'essais, 5 g de matière végétale broyée ont été mis en contact avec 100 ml de solvant (plusieurs eaux) à une température de 60°C et une vitesse d'agitation de 900 tr/mn (l'agitation étant magnétique), pendant 100 mn le tableau V.1 regroupe les rendements des différents extraits obtenus.

Tableau V.1: Rendement en tanins extraits de l'écorce du pin d'Alep par l'eau.

ESSAIS	EXTRAIT	RENDEMENT (%)
1	A l'eau de robinet	8,37
2	A l'eau de pluie	16,69
3	A l'eau distillée	18,09

Ainsi les meilleurs rendements sont donnés avec l'eau de pluie et l'eau distillée car le sel dans l'eau provoque une perte du tanin à cause de l'oxydation ou la précipitation.

Pour cela, l'eau distillée a été choisie.

Pour une deuxième série d'essais l'eau a été associée à d'autres solvants afin d'augmenter le rendement en extrait vu que les composés phénoliques sont solubles dans les solvants polaires. Le tableau V.2 regroupe les rendements des différents extraits obtenus. L'opération d'extraction s'est déroulée dans les mêmes conditions que celles de la première série.

Tableau V.2: Effet des solvants polaires sur le rendement en tanins extraits de l'écorce du pin d'Alep.

ESSAIS	SOLVANT + EAU	RENDEMENT (%)
4	Acétate d'éthyle (75%)	4,78
5	N,Ndimethyl formamide (75%)	21,06
6	Acétone (75%)	25,63
7	Diethyl ether. (75%)	04,91

L'acétate d'éthyl et le diéthyl éther ont tous deux donné des rendements très faibles. Le diéthyl éther comme l'a mentionné JULKUNEN-TIITO dans son travail [41] est très utilisé pour les acides phénoliques à haut poids moléculaire et il peut être utilisé également pour la purification des pigments lipides (comme la chlorophylle) à partir d'extraits de plantes.

Certes le N,N diméthyl formamide comme l'acétone donnent un rendement élevé mais l'acétone ne décomposent pas les glucosides comme l'a mentionné JULKUNEN-TIITO toujours dans le même article et qu'il inhibe la dégradation enzymatique durant l'extraction.

Mais d'après [5], Le meilleur solvant est le méthanol mais il est connu comme un mauvais solvant pour certains composés phénoliques comme les glucosides (il provoque la méthanolyse des depsides et des galliques).

Les polyphénols sont des molécules très polaires qui sont solubles dans les solvants, tels que l'eau, le méthanol, l'éthanol et l'acétone. Leur solubilité dépend de leur degré de

polymérisation. Les tanins à faible DPm (<6) sont solubles dans l'éthanol et le méthanol, ceux à DPm plus élevé (>6) sont solubles dans l'acétone/eau 75:25 ((v/v)). [47] ; c'est pour cela qu'on a proposé de faire l'extraction avec les solvants :

- * Acétone-eau (v/v : 75/25).
- * Méthanol-eau (v/v : 80/20)
- * Mélange acétone-méthanol-eau (v/v/v : 40/40/20)

*** L'effet de l'agitation:**

L'agitation des particules dans le solvant permet leur maintien en suspension et l'homogénéité du milieu. Son effet est souvent favorable sur l'opération d'extraction. C'est dans ce sens que les expériences suivantes ont été faites.

Une série d'expériences a été menée par LOUCIF [24], ces expériences consistent à mettre 5 g de matière végétal broyée en contact avec 100 ml de solvant -acétone (25 :75 , v/v) à la même température. L'étude consiste à faire varier la vitesse d'agitation; les résultats sont regroupés dans le tableau V.3.

Tableau V.3: Effet de l'agitation sur le rendement en tanins extraits de l'écorce du pin d'Alep.

ESSAIS	V (tr/mn)	Rendement (%)
8	500	20,88
9	700	21,68
10	900	25,64
11	1000	25,84
12	1100	25,75

Les résultats montrent que le rendement d'extraction augmente faiblement avec la vitesse d'agitation jusqu'à une certaine valeur à partir de laquelle l'effet de la vitesse devient négligeable puisque le rendement ne varie plus. En effet, l'agitation des particules dans le solvant permet leur maintien en suspension et l'homogénéité du milieu, elle annule la résistance au transfert de matière dans la phase liquide à partir de 900 tr / mn.

*** La température d'extraction**

Concernant cette série d'essais, 5 g de matière végétale broyée sont mis en contact avec 100 ml de solvant (eau /acétone). La vitesse étant maintenue constante (900 t r/mn), on fait varier la température. Le tableau V.4 donne les résultats obtenus.

Tableau V.4: Effet de la température sur le rendement en tanins extraits de l'écorce du pin d'Alep.

ESSAIS	Température (°C)	Rendement (%)
13	40	26,20
14	50	25,70
15	60	26,06
16	70	23,23
17	75	21,99

Comme on le voit le rendement varie peu avec la température. Certes, cette dernière permet l'accroissement de la solubilité et de diffusivité du soluté et une diminution de la viscosité du solvant ce qui facilite son mouvement à l'intérieur du solide. Cependant, dès que la température atteint 60°C, le rendement commence à diminuer; ceci est dû à certains composés phénoliques (les tanins condensés) qui se décomposent simplement ou se combinent avec les autres composés de la plante de telle façon qu'ils ne peuvent plus se dissocier ensuite.

D'autre part dans l'optimisation de l'extraction en utilisant plan composite rotatable et orthogonal. Une étude a été menée en prenant compte de l'hydromodule ainsi de la granulométrie. Les résultats sont présentés dans le tableau V.5.

Tableau V.5: Résultats par plan d'expériences rotatable et orthogonal.

ESSAIS	Température (°C)	L'hydromodule (ml/g)	Dimension des particules	Rendement (%)
18	30	80	0,40	14,30
19	60	80	0,40	17,38
20	30	100	0,40	19,37
21	60	100	0,40	18,71
22	30	80	1,25	10,76
23	60	80	1,25	7,98
24	30	100	1,25	10,33
25	60	100	1,25	10,70
26	45	90	0,82	15,80
27	45	90	0,11	45,57
28	45	90	1,54	14,12
29	45	73,18	0,82	11,81
30	45	106,82	0,82	15,77

Comme on le remarque, le rendement le plus important est celui où la température est 45°C, on remarque aussi que plus les particules sont fines, plus le rendement est important, c'est pour cela qu'on a proposé de travailler avec une granulométrie de 0,08mm.

* La durée d'extraction

Les résultats de la cinétique de l'extraction eau-acétone donnés par LOUCIF, pour l'essai 27, est donnée par le tableau V.6

Tableau V.6 : Evolution au cours du temps du rapport massique
(par rapport à la masse finale)

Temps (mn)	0	2	60	80	100	120	180	190	240
Rapport massique	0	0,8213	0,8239	0,8265	0,8863	0,9999	0,9999	1	1

4. Nos résultats

On s'est proposé d'étudier les différentes cinétiques pour chaque solvant proposé pour déterminer le temps d'extraction optimal.

4.1 Conditions d'extraction

D'après ce qui précède, l'extraction des tanins a été faite dans les conditions suivantes :

- * Température : 45°C.
- * Diamètre des particules : 0,08 mm.
- * Hydromodule : 90ml/g.
- * Agitation : 900 tr/mn.
- * Solvants :
 - Eau-acétone, v/v : 25/75
 - Eau-méthanol, v/v : 20/80
 - Mélange eau-méthanol-acétone, v/v/v : 20/40/40

4.2 Etude de la cinétique d'extraction

Afin d'étudier les cinétiques d'extraction des tanins de l'écorce du pin d'Alep, l'extraction s'est déroulée dans les conditions précédentes.

* Cinétique pour l'eau-acétone

Les résultats obtenus de la cinétique eau-acétone sont présentés dans le tableau V.7.

Tableau V.7 : Résultats de la cinétique de l'extraction des tanins de l'écorce du pin d'Alep par l'eau-acétone (25/75)

Temps [mn]	5	10	20	30	35	40	45	50	60	90	120	150	180	240
Rendement(%)	32,11	41,49	38,08	40,64	38,65	41,2	41,2	43,48	45,8	46,89	49,16	54	46,04	53,14

La figure V.3 représente l'évolution au cours du temps du rendement en tanins extraits de l'écorce du pin d'Alep.

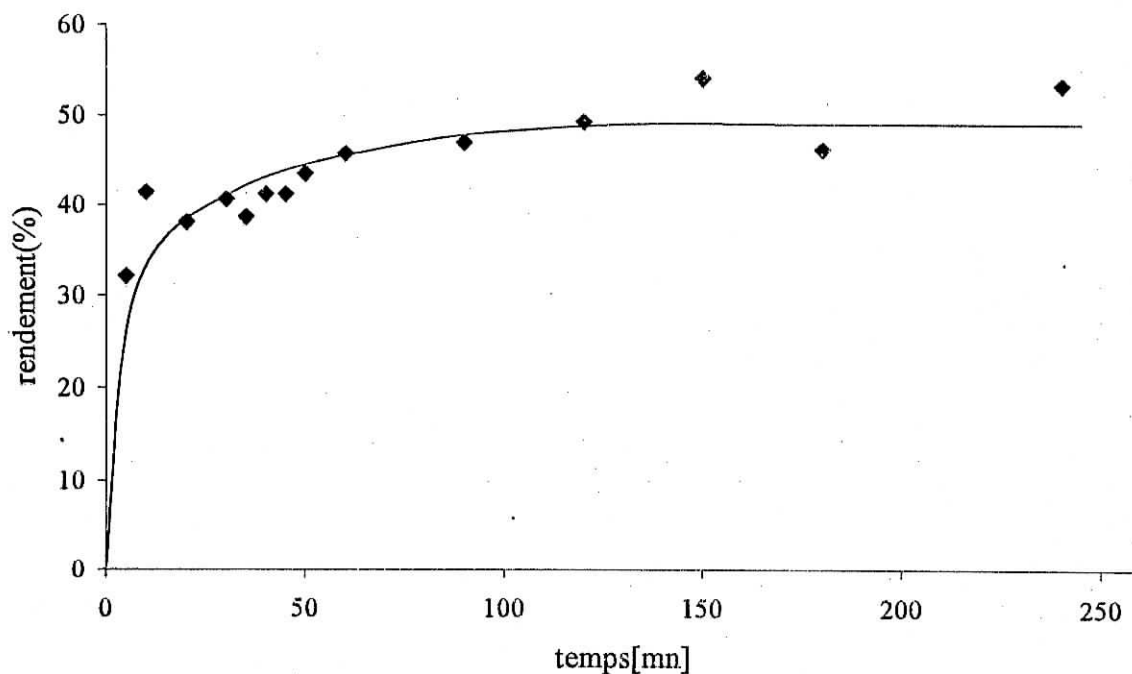


Figure V.3 : Evolution au cours du temps du rendement en tanins extrait par l'eau-acétone.

* Cinétique eau-méthanol

Les résultats de la cinétique d'extraction des tanins de l'écorce du pin d'Alep par le solvant eau-méthanol est donnée par le tableau V.8.

Tableau V.8 : Résultats de la cinétique de l'extraction des tanins de l'écorce du pin d'Alep par l'eau-méthanol (20/80)

Temps [mn]	5	10	20	30	40	60	90	120	150	180	240
Rendement(%)	30,12	23,87	19,32	19,32	19,47	19,61	27,85	20,46	18,19	21,60	25,29

Ceci se traduit graphiquement par la figure V.4

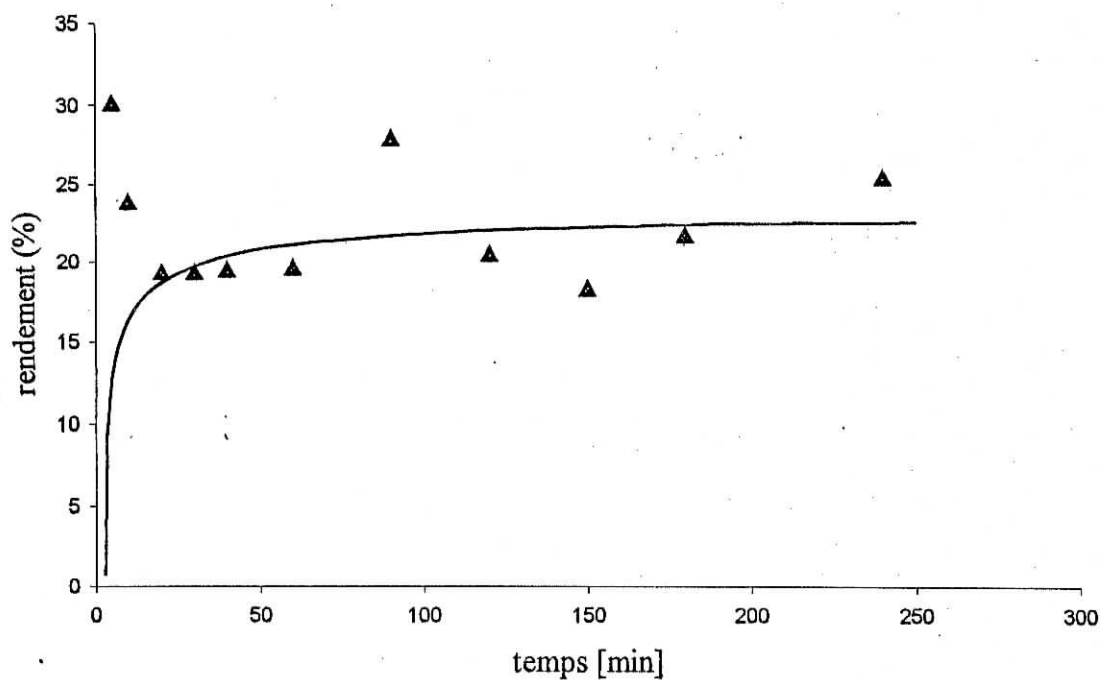


Figure V.4 : Evolution au cours du temps du rendement en tanins extrait par l'eau-méthanol.

* Cinétique de l'extraction eau-acétone-méthanol

La cinétique de l'extraction eau-acétone-méthanol est donnée par le tableau V.9

Tableau V.9 : Résultats de la cinétique de l'extraction des tanins de l'écorce du pin d'Alep par le mélange eau-acétone-méthanol (20/40/40)

Temps[mn]	5	10	20	30	40	60	90	120	150	180	240
Rendement(%)	24,44	19,89	20,74	20,18	21,03	20,46	21,31	21,03	21,60	20,18	21,60

Ceci se traduit par la figure V.5.

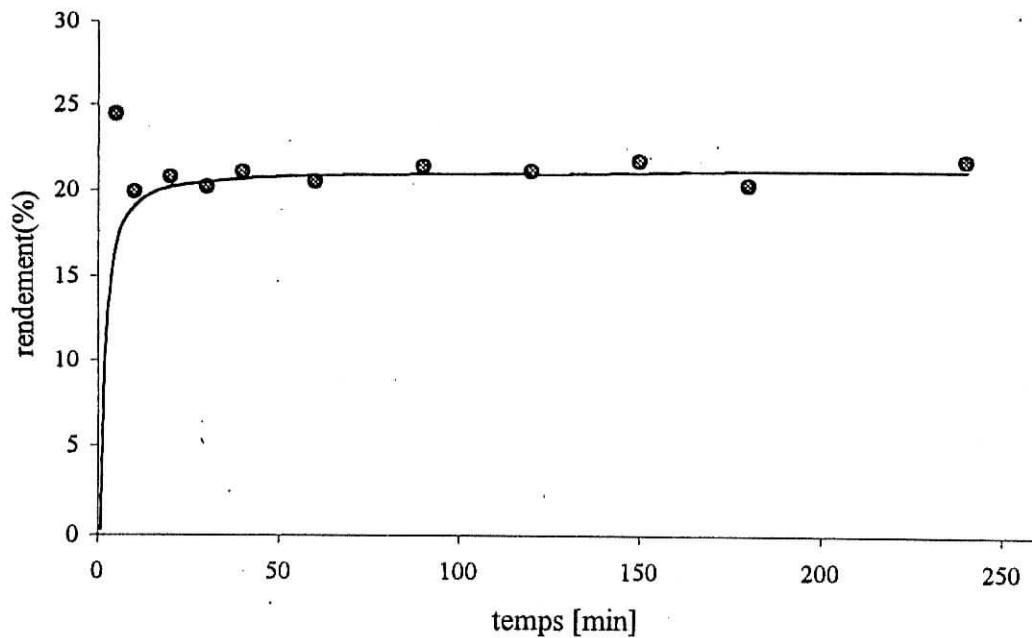


Figure V.5 : Evolution au cours du temps du rendement en tanins extrait par le mélange eau-acétone-méthanol

Pour les trois courbes, on observe une rapide évolution du rendement en début d'extraction, elle est plus lente par la suite. L'augmentation rapide du rendement au début du processus serait probablement due à diffusion des tanins à poids moléculaire réduit, à travers les fines particules (0.08mm). La diffusion lente des tanins à haut poids moléculaire serait la cause du ralentissement du processus d'extraction par la suite.

4.3. Choix du solvant et du temps d'extraction

Afin de comparer entre les différents solvants, on porte sur le même graphe les trois cinétiques, le graphe V.6 est obtenu:

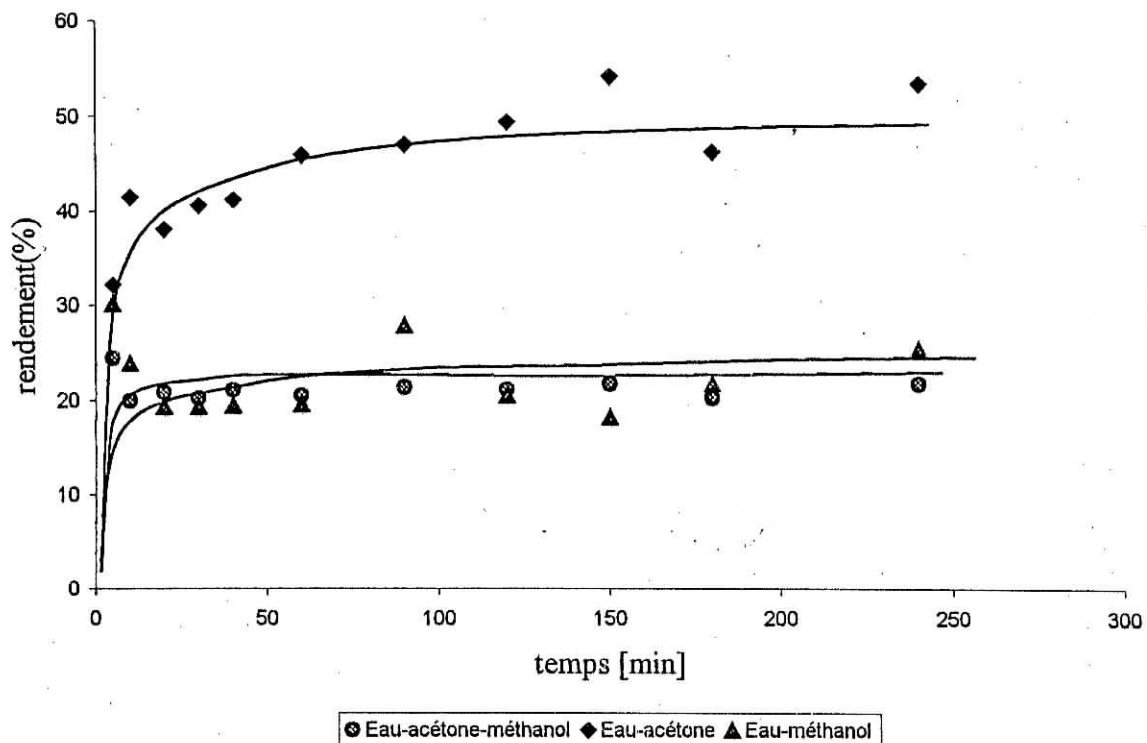


Figure V.6 : comparaison entre les différentes cinétiques.

D'après le graphe ci-dessus, le meilleur rendement est donné par l'extraction eau-acétone, et cela pendant une durée de trois heures. C'est pour cela que notre choix s'est porté sur ce solvant et la durée de l'extraction a été fixée à trois heures.

La granulométrie de 0.08mm donne pratiquement les mêmes résultats que ceux de 0.11mm, ainsi l'extraction peut se faire avec une granulométrie de 0.11mm.

4.4. Elimination du solvant

D'après HAGERMAN [16], l'acétone inhibe la précipitation des protéine par les tanins, de ce fait, l'élimination de l'acétone est une opération indispensable pour l'efficacité du tannage. La volatilité de l'acétone, permet de faciliter son élimination, qui est faite à l'aide de l'évaporateur rotatif.

Il faut noter qu'il faut travailler sous vide, afin d'évaporer l'acétone à une température qui ne risque pas de dégrader les tanins présents dans l'extrait.

Une partie de l'eau peut être éliminée, en augmentant la température à 40°C sous vide ; Ainsi la concentration des solutions aqueuses de tanins, peut être augmentée ce qui facilitera le tannage.

Après l'évaporation la concentration de la solution aqueuse a été déterminée par la méthode de FOLIN-CIOCALTEU et a été de 10 g/l.

Mais la formation de précipité, après l'élimination de l'acétone, dû probablement au tanins condensés, rends la mesure de la concentration en tanins difficile et donne des résultats inexacte.

4.5. Conclusion

L'extraction a été fait par le solvant eau/acétone:25/75, qui a donné les meilleurs rendements. L'étude de la cinétique d'extraction pour les trois solvants a permis de déterminer, la durée de l'extraction (trois heures).

CHAPITRE IV

LE TANNAGE DES PEAUX

VI

LE TANNAGE DES PEAUX

I. INTRODUCTION

L'opération de tannage a été faite à la "tannerie Mégisserie TAMEG", de ROUIBA, Le tannage a pour but de traiter la peau récupérée après l'abattage des animaux, pour la transformer en cuir. Suivant la nature de cette peau, les entreprises se classent en tanneries, qui traitent les peaux de bovins (tout animal engendré par un taureau (veau, vache, boeuf, taureau)) et d'équidés (mammifères ongulés, à un seul doigt par patte, comme le cheval, l'âne,...), et en mégisseries, qui traitent principalement les peaux d'ovins (relatif au mouton) et de caprins (relatif à la chèvre).

II. OPERATIONS PRECEDANT LE TANNAGE

Rappelons en premier lieu les différentes opérations qui précèdent le tannage depuis la "peau brute" jusqu'à l'obtention d'une "peau en tripe" prête pour le tannage, "le travail de rivière", qui comporte : la trempe ou reverdissage; l'épilage et le pelanage; le déchaillage ou neutralisation. (confitage, pour une grande souplesse de la peau; et le picklage pour le tannage au chrome).

* La trempe ou reverdissage

Cette opération a pour but: d'une part, de débarrasser la peau de ses souillures superficielles (boue, crotte, etc.) et des substances solubles (sel utilisé pour la conservation, protéines solubles); d'autre part, de lui faire absorber le plus d'eau possible et de lui rendre toute la souplesse et toute la flaccidité qu'elle a perdue au cours de sa conservation.

* Épilage et pelanage

L'épilage a pour but d'éliminer de la peau l'épiderme et les productions épidermiques telles que les poils, la laine, basé sur l'attaque des kératines épidermiques par des réactifs chimiques (pelin : bain à base de chaux grasse ou de sulfure de sodium provoquant le relâchement des poils et l'assouplissement de la peau).

* Déchaulage

Le déchaulage a pour but d'éliminer les substances alcalines retenues par la peau en tripe et, par suite, de faire disparaître son gonflement alcalin. (Les tanins végétaux, sels de chrome, sels d'aluminium sont précipités par les bases alcalines ou la chaux; les précipités s'opposent au tannage).

* Confitage

Le confitage consiste à faire macérer les peaux pendant quelques heures dans des bains (confits), afin de leur donner une grande souplesse et un grain particulièrement fin.

III. LE TANNAGE

Les peaux utilisées pour le tannage sont des peaux très fines, fruit du croisement chèvre/mouton, appeler "METIS" ; elles ont été prises de la tripe, puis passées dans une écharneuse, afin d'éliminer le tissu sous-cutané, on coupe ensuite des échantillons, de dimension d'environ 5×5cm

Procédure de tannage

Le tannage s'est fait selon la formule de tannage végétal (pour caprin) utilisée par la "tannerie Mégisserie TAMEG" (pour des raison de confidentialité, les pourcentages exactes par rapport à la peau en tripe ne seront pas cités).

Le tannage s'est fait dans un appareil, qui assure le mouvement mécanique des peaux (rotation), lesquelles sont mises dans des vacaires (récipient de forme cylindrique).

Tout d'abord, on pèse les peaux humides, et les quantités de réactifs ajoutés seront calculées en fonction du poids de la peau en tripe.

Avant de passer au tannage, les peaux doivent être :

- Rincer.
- Dégraisser et déchauler.
- Acidifier.

1. Le rinçage

Le rinçage se fait en ajoutant aux peaux présentes dans les vacaires, une quantité d'eau à 35°C, et du dégraissant (non ionique), puis mettre en rotation pendant 15min.

On vide ensuite les vacaires, et on rince les peaux au maximum.

2. Dégraisser et déchauler

On ajoute au vacaire une quantité d'eau à 35°C, une quantité plus importante de dégraissant, (dégraissage), et du sulfate d'ammonium (déchaulage), on met en rotation pendant 45min.

A la fin, on contrôle le pH, à l'aide de papier pH et de phénolphtaléine, qui doit être de 8,5.

On vide, et on rince très bien les peaux jusqu'à l'obtention d'une eau claire.

3. Acidification et tannage

La peau doit présenter une réaction aussi voisine que possible du point isoélectrique du collagène, tel qu'il se présente dans la peau en tripe (pH = 5,5); elle ne doit plus présenter de gonflement appréciable.

S'il n'en était pas ainsi, le contact de la solution tannante, acide et astringente, provoquerait un dégonflement brutal avec formation de plissements superficiels. Ces plissements, qui constituent le grain de tannage, sont fixés par le tanin et restent apparents dans le cuir fini.

On ajoute aux peaux une quantité d'eau froide, et on les met en rotation pendant 10mn, on ajoute pendant une heure des petites quantités d'acide formique (en 3 fois) jusqu'à l'obtention d'un pH de 5.

On ajoute ensuite une quantité de tanin synthétique (BASYNTAN M), qui améliore le pouvoir tannant du tanin végétal, ainsi que sa dispersion homogène sur la peau, on remet en rotation pendant 20min.

Suivant la formule, le tanin végétal utilisé est celui extrait du Quebracho, sous forme de poudre; dans notre cas le tanin est en solution, on prend alors le volume de solution correspondant au pourcentage de tanin voulu (qui est moins de 10% du poids de la peau en tripe).

On ajoute le volume nécessaire d'extrait tannant (en solution), on remet en rotation pendant une heure, puis on rajoute une deuxième fois la même quantité, et on remet en rotation, jusqu'à ce que la pénétration de la solution dans la peau soit complète. (à l'aide d'une lame, on coupe la peau, on distingue la partie non tannée, interne par sa couleur beige de la couche superficielle tannée).

Dans notre cas le tannage s'est fait pendant une durée de quatre heures, tandis que la formule indique un temps de deux heures. Ainsi la durée de tannage est proportionnelle à la concentration des tanins utilisés.

Il faut noter que le tannage a été effectué avec les tanins issus de l'extraction par l'eau/acétone (25/75), et ceux issus de l'extraction par l'eau/méthanol (20/80).

4. Vérification de l'efficacité du tannage

La température de rétraction de la peau permet de vérifier l'efficacité du tannage. La bibliographie indique que la température de rétraction est déterminée par la mesure de la température à laquelle la peau commence à se rétracter. Pour le tannage végétal les peaux doivent résister à une température de 70°C.

L'essai se fait en dessinant l'empreinte de la peau tannée sur une feuille de papier, ensuite on la plonge dans un bain à 70°C pendant une minute, et on vérifie l'empreinte de la peau.

Les peaux mal tannées, ne résistent pas à cette température, elles se rétrécissent dès qu'on les met dans le bain. Dans notre cas les peaux tannées résistent à 70°C, (pour les tanins issus de l'extraction par l'eau/acétone (25/75), et ceux issus de l'extraction par l'eau/méthanol (20/80)).

5. Conclusion

La résistance des peaux tannées à une température de 70°C, montre que les peaux obtenues sont bien tannées.

CHAPITRE IV

DOSAGES CHIMIQUES DES CUIRS

CHAPITRE IV

DOSAGES CHIMIQUES DES CUIRS

VII

DOSAGES CHIMIQUES DES CUIRS

I. INTRODUCTION

Parmi toutes les déterminations effectuées sur les cuirs, un certain nombre d'entre elles sont communes à toutes les peausséries, quel que soit le type de fabrication, d'autres au contraire, sont spécifiques au cuir.

Parmi celles qui sont communes à tous les cuirs et que l'on effectue systématiquement, on rencontre :

- Dosage de l'eau (humidité).
- Dosage des matières minérales solubles.
- Dosage de la substance dermique.
- Dosage des matières extractibles à l'hexane.

Les autres déterminations sont effectuées en tenant compte du mode de tannage.

POUR CUIR DE TANNAGE VEGETAL

Après avoir effectué les quatre déterminations précédentes, d'autres essais sont importants :

- Dosage de sulfate de magnésium.
- Dosage des matières solubles dans l'eau
- Indice de différence
- Indice de tannage
- Dosage de sulfate de sodium
- Dosage du soufre

- Vérification du tannage à coeur.

II. PREPARATION DE LA PRISE D'ESSAI

Ce mode de préparation est en concordance technique avec le projet de norme internationale ISO/DIS 4044 "Préparation du cuir en vue de l'analyse chimique".

Elle s'applique à tous les types de cuir, à tous les stades de la transformation.

1. Appareillage

- Ciseaux ou outil approprié, pour découper les prélèvements en petits morceaux.
- Moulin à couteaux muni d'une trémie d'alimentation et d'un tamis à trous de 4 mm de diamètre. Vitesse de rotation des couteaux 700 tr/min. Avant chaque mouture, nettoyer parfaitement le moulin, la trémie et le tamis.
- Flacon à fermeture étanche, propre et sec.

2. Préparation de la prise d'essai globale

La prise d'essai globale est préparée à partir des prélèvements de l'échantillon destiné à l'analyse chimique, effectués conformément à la norme NF G 52-000 "Méthode d'échantillonnage - Prélèvement de l'échantillon".

Avant de procéder à la mouture, découper les prélèvements en petits morceaux, afin que le bon fonctionnement du moulin ne soit pas entravé.

Mélanger ces morceaux et les introduire dans la trémie d'alimentation du moulin.

Mettre le moulin en marche et recueillir la mouture dans un flacon à fermeture étanche.

Ce flacon fermé et étiqueté sera conservé, avec son contenu, loin de toute source de chaleur. Le contenu du flacon constitue la prise d'essai globale.

III. DOSAGES DES CUIRS

1. Dosage de L'humidité et des matières volatiles.

* Principe de la méthode

Mesure de la différence de masse d'une prise d'essai avant et après dessiccation.

* Appareillage

Matériel courant de laboratoire, et notamment :

- Balance précise à 0,001 g.
- Etuve ventilée réglable à $105^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$.
- Cristallisoirs sans bec, D 60 mm, H 35 mm.
- Dessiccateur.

* Mode opératoire

Prise d'essai

Peser, à 0,001 g près, 5 g environ de cuir; soit M_0 la quantité trouvée.

Dosage

Disposer la quantité M_0 de cuir dans un cristalloir sans bec préalablement taré à 0,001 g près, et placer celui-ci et son contenu dans une étuve ventilée, réglée à $105^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$. Les y laisser séjourner pendant 6h consécutives. Au bout de ce temps, les retirer de l'étuve et les mettre à refroidir pendant une demi-heure en dessiccateur. Peser la prise d'essai à 0,001 g près.

Poursuivre la dessiccation jusqu'à masse constante. Considérer la masse comme constante, quand deux pesées faites à 2h d'intervalle ne diffèrent pas entre elles de plus de 0,005 g; soit M'_0 la quantité trouvée.

* Expression des résultats

Exprimer la teneur en eau et autres matières volatiles sous forme de pourcentage par rapport à la masse du cuir tel quel. Ce pourcentage est donné par l'expression :

$$T_0 = \frac{M_0 - M'_0}{M_0} \times 100$$

2. Dosage des matières minérales

* Définition

On désigne sous le nom de cendres totales le résidu restant après la combustion à 800°C d'un cuir sulfaté, placé dans un creuset ouvert.

On entend par cendres insolubles dans l'eau le résidu obtenu après calcination et sulfatation du cuir lavé à l'eau.

Les dosages décrits ci-dessous peuvent être appliqués à tous les types de cuirs. Les résultats seront toutefois faussés pour des cuirs contenant des organo-métalliques : silicones par exemple.

Dosage des matières minérales sans sulfatation des cendres

* Principe de la méthode

Incineration d'une prise d'essai et pesée du résidu obtenu.

* Appareillage

Matériel courant de laboratoire, et notamment :

- Balance précise à 0,001 g
- Four à incinération, réglable à $775^{\circ}\text{C}\pm 25^{\circ}\text{C}$
- Capsules à incinération en platine
- Dessiccateur.

* Mode opératoire

Prise d'essai

Prise d'essai peser, à 0,001 g près, 5 g environ de cuir, soit M_1 la quantité trouvée.

Dosage

Disposer la quantité M_1 de cuir dans une capsule à incinération en platine, préalablement tarée à 0,001 g près et la porter au four ($775^{\circ}\text{C}\pm 25^{\circ}\text{C}$) dans le four à incinération, jusqu'à minéralisation complète. Si la combustion totale s'obtient difficilement, traiter le résidu par l'eau chaude; filtrer sur filtre sans cendres, calciner le filtre et le résidu dans la capsule primitivement utilisée, évaporer à sec le filtrat et calciner. Après refroidissement, peser le résidu à 0,001 g près; soit M' la quantité trouvée.

* Expression des résultats

Exprimer la teneur en matières minérales sous forme de pourcentage.

Le pourcentage des matières minérales contenues dans l'échantillon de cuir supposé complètement sec et dégraissé est :

$$T_1 = \frac{M'_1 \times 100}{M_1} \times \frac{100}{100 - T_0 - T_3}$$

T_0 étant le pourcentage d'eau contenue dans le cuir tel quel,

T_3 étant le pourcentage de matières grasses et autres matières du cuir extractibles à l'hexane.

Dans notre cas, comme le platine n'est pas disponible, on a utilisé un creusé en silice.

3. Dosage des matières grasses extractibles

On entend sous le nom de produits extractibles les substances éliminées du cuir (matières grasses et autres matières solubles), au moyen de chlorure de méthylène ou d'hexane.

Le présent dosage est en concordance avec le projet de norme internationale

ISO/DIS 4048 pour ce qui est du principe de la méthode; il en diffère toutefois, quant au solvant utilisé pour l'extraction ; le dichlorométhane dans le projet ISO et l'hexane dans la norme française. Ce dernier a été retenu, en France, parce que fournissant de meilleurs résultats. Une méthode de dosage des matières grasses et autres matières du cuir extractibles à l'hexane est présentée ci dessous. Elles s'appliquent à tous les types de cuir, à tous les stades de la transformation.

Dosage des matières extractibles à l'hexane (Matières grasses et autres matières extractibles)

* Réactifs

Hexane ($\rho = 0,65937$ g/ml; point d'ébullition 68°C sous une pression de 1 013 mbar).

* Appareillage

Matériel courant de laboratoire, et notamment :

- Balance précise à 0,001 g
- Extracteur Soxhlet
- Ballon à extraction de 250 ml.
- Cartouche d'extraction en papier filtre
- Etuve ventilée réglable à $105^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$
- Dessiccateur

* Mode opératoire

Prise d'essai

Peser à 0,005 g près, 10 g environ de cuir; soit M_3 la quantité trouvée.

Dosage

Placer la quantité M_3 de cuir, dans une cartouche d'extraction en papier filtre, obturer avec du coton hydrophile dégraissé et introduire le tout dans l'appareil à extraction Soxhlet dont le ballon de 250 ml a été préalablement taré à 0,001 g près. Faire passer le solvant sur le cuir au moins 30 fois, ce qui, dans le cas le plus général, exige une heure. Libérer l'excès du solvant

par distillation, dessécher le résidu à l'étuve réglée à $105^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$, pendant trois heures. Peser après refroidissement en dessiccateur, à 0,001g près; soit M'_3 la quantité trouvée.

*** Expression des résultats**

Exprimer la teneur en matières extractibles à l'hexane sous forme de pourcentage. Le pourcentage des matières extractibles à l'hexane contenues dans le cuir tel quel est :

$$T_3 = \frac{M'_3}{M_3} \times 100$$

4. Dosage des matières minérales et organiques solubles dans l'eau (Matières solubles totales)

*** Principe de la méthode**

Lavage par agitation d'une prise d'essai de cuir dans un volume déterminé d'eau distillée, à une température et pendant un temps donné, filtration et évaporation d'une partie aliquote du liquide, pesée du résidu.

*** Appareillage**

Matériel courant de laboratoire, et notamment :

- Balance précise à 0,001 g
- Verres de montre
- Flacons isolants de 650-750 ml type bouteille "Thermos"
- Fioles jaugées de 500 ml et de 50 ml
- Thermomètre
- Agitateur rotatif
- Filtres à plis
- Entonnoirs
- Fioles coniques de 500 ml à large ouverture
- Capsules à évaporation
- Bain-marie
- Etuve réglable à $105^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$
- Dessiccateur.

* Mode opératoire

Prise d'essai

Sauf spécification contraire, peser à 0,001 g près, 5g environ de cuir dégraissé (provenant du dosage des matières extractibles à l'hexane), après l'avoir exposé à l'air, sur un verre de montre, pour en éliminer complètement le solvant; soit M_4 , la quantité trouvée.

Dosage

- Introduire la prise d'essai dans un flacon isolant de 650-750 ml; ajouter exactement 250 ml d'eau distillée à $22,5^{\circ}\text{C} \pm 2,5^{\circ}\text{C}$; boucher.
- Agiter immédiatement en utilisant un agitateur rotatif tournant à la vitesse de 40 à 60 tours par minute; laver pendant 2 h.
- Filtrer sur filtre à plis dans une fiole conique de 500 ml à large ouverture, rejeter les 50 premiers millilitres.
- Prélever exactement 50 ml du filtrat, transvaser dans une capsule à évaporation préalablement tarée à 0,001 g près.
- Evaporer au bain marié.
- Sécher à l'étuve réglée à $105^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ jusqu'à masse constante.
- Peser à 0,001 g près, le résidu après refroidissement dans un dessiccateur soit M_4' , la masse trouvée.

(Considérer la masse comme constante lorsque deux pesées successives, effectuées à deux heures d'intervalle, ne diffèrent pas entre elles de plus de 0,001g).

* Expression des résultats

Exprimer la teneur en matières minérales et organiques solubles dans l'eau sous forme de pourcentage.

Le Pourcentage des matières minérales et organiques (matières totales) solubles dans l'eau, contenues dans le cuir supposé complètement sec et dégraissé est :

$$T_4 = \frac{M_4' \times 250 \times 100}{M_4 \times 50} \times \frac{100}{100 - T_0}$$

T_0 étant le pourcentage d'eau du cuir tel quel.

REMARQUE : Si, au lieu d'opérer sur une nouvelle prise d'essai, on utilise le cuir dégraissé provenant de la prise d'essai M_3 , ayant servi au dosage des matières extractibles à l'hexane, remplacer M_4 , par $M_3 - M_3'$.

IV. RESULTAT DES ESSAIS ET VERIFICATION DES RESULTATS

Les résultats des différents essais sont présentés dans le tableau VII.1:

Tableau VII.1: Résultats des dosages chimiques de cuir

Déterminations chimiques	Résultats %	Normes de référence	Minimum %	Maximum %
Teneur en :				
Eau et autres matières volatiles % du cuir tel quel	14,89	NF G F2-202	/	15
Matières extractibles à l'hexane % du cuir sec	6,71	NF G 52-204	5	10
Matières minérales sans sulfatation des cendres % du cuir sec et dégraissé	1.73	NF G 52-203	/	2
Matières solubles dans l'eau % du cuir sec et dégraissé	7.42	NF G 52-205	/	8

V. CONCLUSION

Les résultats obtenus répondent aux normes spécifiques pour la basane de mouton (nom donné aux peaux tannées par le tannage végétal).

**CONCLUSION
GENERALE**

CONCLUSION

GENERALE

Au cours de cette étude deux aspects ont été abordés : le premier a été consacré à l'extraction des tanins de l'écorce de pin d'Alep, sous des conditions optimisées préalablement, alors que le second a concerné l'application des tanins extraits au tannage des peaux.

Dans un premier temps, nous avons donc procédé à l'extraction des tanins de l'écorce de pin d'Alep provenant d'une menuiserie de "Khenchela".

L'extraction avec trois solvants : eau/acétone : 25/75, eau/méthanol: 20/80, et eau/acétone/méthanol: 20/40/40, a été effectuée. Le premier solvant donne les meilleurs rendements, ainsi on peut extraire 47 % en trois heures.

Après élimination de l'acétone, l'extrait aqueux en tanin est utilisé pour le tannage des peaux ; les peaux tannées résistent à une température de 70°C, ce qui est considéré par les spécialistes un bon tannage pour les tanins végétaux, et enfin l'analyse chimique des cuirs obtenus montrent que ceux-ci répondent aux normes internationales.

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES

BIBLIOGRAPHIQUES

- [1]. J. ADRIAN. Dictionnaire de la biochimie alimentaire et de nutrition. Paris ,1985.
- [2]. E.C. BATE-SMITH, and T. SWAIN, «Flavonoid Compound », Comparative Biochemistry, vol 3, pp. 705-809. (MASON AND FLORKIN, Ed) in Academic Press 1962.
- [3]. A. BELOT, « Dictionnaire des arbres et arbustes de jardin », Ed BORDAS, 1978.
- [4]. S. BENSLEMA, « Optimisation de l'extraction du tanin à partir de l'écorce de pin d'Alep», Projet de fin d'étude. Ecole Nationale Polytechnique, 2000.
- [5]. J. BRUNETON, « Pharmacognesie, Phytochimie, Plantes médicinales ». Ed médicales internationales, 1999.
- [6]. A. CARMAN, D.S. SEIDI, W.G. JAFFE. « Comparaison of extraction methods and assay. Procedure for the determination of the apparent tannin content of common beans » J.Sci.Food.Agric, Vol. 56, n°3, 1991.
- [7]. Chimie organique. « Le bois et sa transformation chimique, les intermédiaires et produits chimiques aliphatiques ». Ed EYROLLES, Paris, 1967.
- [8]. K.T. CHUNG, J.Y. WONG, C. LWEI, Y. WENHUNGAND. «Tannins and human health » C.R.C. Vol. 38, n°6, 1998.
- [9]. S.S. DESPANDE, M. CHERYAN, D. KSALUNKHE. «Tannins analysis of food products» .C.R.C, Vol. 24, n°4, 1986.

[10]. G. DUPONT, «Cours de chimie industrielle », Tome.V, Industrie organique. Ed GAUTHIER VILLARS. Paris, 1954.

[11]. R.DUVAL. Dictionnaire de la chimie et ses applications, 3ed, Paris, 1978.

[12]. B.I. GINER-CHAVEZ, P.J. VAN SOEST, J.B ROBERTSON, C. LASCANO, J.D REED et A.N. PELL. « A method for isolating condensed tannins from crude plant extracts with trivalent Ytterbium” J.Sci. Food. Agric. Vol. 74, 359-368, 1997.

[13]. B.I. GINER-CHAVEZ. « Condensed tannins in tropical forages ». Thèse de Doctorat. Cornell University, Ithaca, NY, USA-1996.

[14]. M. HACHEMI. « Etude du tannage végétal ». Rapport de stage. Faculté des sciences de l'ingénieur (ex INIM), Boumerdes, 1989.

[15]. A.E. HAGERMAN. «Radial diffusion method for determining tannins in plant extracts ». J. Chem. Ecol. 1987.

[16]. A.E.HAGERMAN. «Tannin handbook ». Department of chemistry and biochemistry, Miami University.2001.

[17]. E. HASLAM. «Practical polyphenolic: from structure to molecular recognition and physiological function ». Cambridge University Press, U.K., 1998.

[18]. P.J. HORVATH. «The nutritional and ecological significance of acer-tannins and related polyphenols» M.S. Thesis. Cornell University, Ithaca, NY, USA, 1981.

[19]. I. JULIEN ET G. GAVEND, « Le cuir origine et fabrication », Centre technique du cuir, 1980.

[20]. B. KADIR, « Contribution à l'étude du pin d'Alep ». CNR. 1993.

[21]. R.KUMAR ET T. HORGOME. « Fractionation, characterization, and proteine-precipitating capacity of the condensed tannins from Robinia pseudo acacia L. leaves. » J. Agric. Food. Chem. Vol. 34. 487-489, 1986.

[22]. J.LEYBROS ET P.FREMEAUX. « Extraction solide-liquide ». Technique de l'ingénieur. Paris.J2780, 1990

[23]. J.LEYBROS ET P.FREMEAUX. « Extraction solide-liquide ». Technique de l'ingénieur. Paris.J2782, 1990

[24]. S.L. LOUCIF, « Extraction des tanins d'écorce de pin d'Alep », Thèse de magistère. Ecole Nationale Polytechnique, 2002.

[25]. H.P.S. MAKKAR ET K. BECKER. « Method for condensed tannins: effect of organic solvents used for extraction of tannins ». J.Chem.Ecol Vol. 19, n°4, 1993.

[26]. H.P.S. MAKKAR AND K. BECKER. « Gravimétrie détermination of tannins and their corrélations with chemical and protein précipitation methods » J. Sci. Food. Agric. Vol.61, 161-165, 1993.

[27]. H.P.S. MAKKAR, M. BLÜMMEL, N.K. BOROWY and K. BECKER. « Isolation of tannins from leaves of some trees and shrubs and their properties ». J.Agric.Food.Chem. Vol. 42, 731-734, 1994.

[28]. H.P.S MAKKAR, M. BLÜMMEL, K. BECKER. « Formation of complexes between polyvinyl pyrrolidones or polyethylene glycols and tannins and their implication in gas production and true digestibility in in vitro techniques ». J. Nutri, 1995.

[29]. R. MEDDOUR. « Régénération naturelle de cedrus atlantica et de divers pins après incendie dans l'arboretum de Meurdja ». Thèse de magistère, INA, 1992.

[30]. L. MEUNIER. « Tannerie étude .préparation essais des matières premières. Théorie et pratique ». Ed Gauthier Villars. Paris, 1936.

[31]. B.MONTIES. « Les polymères végétaux ». Ed Gauthier Villars, Paris, 1980

[32]. M.NACZK, F.SHAHDI, A.SULLIVAN. «Recovery of reapeased tannins by varions solvent Systems». Food .chem, Vol. 45, n°1, 1992.

[33]. M. PARIS, M. HURABIELLE. « Abrégé de matières médicale (pharmacognosie) ». Faculté de Pharmacie Chatenay-Malabry. Ed, MASSON 1981.

[34]. J.L PUECH, F. FEUILLAT, J.R MSEDALE, C.PUECH. « Extraction of ellagitannins from oak wood of model casks ». *Vitis*. Vol.35, n°4, 1996.

[35]. Rapport ministériel. Etat, conservation et gestion des écosystèmes forestiers, steppique et sahariens en Algérie. Ministère de l'agriculture et de la pêche. 1997.

[36]. J.D. REED, P.J. HORVATH, M.S. ALLEN, P.J. VAN SOEST. « Gravimetric determination of soluble phenolics including tannins from leaves by precipitation with trivalent ytterbium ». *J. Sci. Food Agric.*, 36:255-261, 1985.

[37]. F. SADDAK. « Contribution à l'étude du pin d'Alep en Algérie » édition O.P.U, 1989.

[38]. D.K. SÁLUNKHE, S.J. JADHAV, S.S. KADAM, J.K. CHAVAN. « Chemical, biochemical, and biological significance of polyphenols in cereals and legumes ». *C.R.C*, Vol. 17, n°3, 1986.

[39]. G.SRISUWAN. « Extraction solide-liquide en colonne puisée à disque et couronnes : Modélisation et application au cas du tanin ». Thèse Doctorat, INP, Toulouse, 1988.

[40]. D.H STRUMEYER ET M.J. MALIN . « Condensed tannins in grain sorghum: isolation, fractionation, and characterization ». *J.Agric.Food.Chem* , Vol. 23, n°5, 1975.

[41]. R. JULKUNEN-TIITO. « Phenolic constituents in the leaves of northern willows. Method for analysis of certain phenolics ». *J.Agric.food.Chem*, Vol. 33, 1985.

[42]. P. TRAMBOUZ ET J.P WAUQUIER, « Le développement des procédés de raffinage et pétrochimie » Ed technip, 1975.

[43]. L. VILLA, « Le cuir », Encyclopédie universalis. version 6, 2001.

[44]. H.WANG, K. HELLIWELL, X. XON. « Isocratic elution System for the détermination of catechins, caffeine and gallic acid in green tea using HPLC ». *Food.Chem*. Vol. 68, n° 1, 2000.

[45]. P.G WATERMAN., S. Mole. « Analysis of phenolic plant metabolites ». Blackwell Scientific Publications, Oxford, UK, 1994.

[46]. K.WINNACKER, « chimie organique », Traité de chimie appliqué, Ed EYROLLES,1969.

[47]. J. KARCHESY, Y. BAE, L. CHALKER-SCOTT, R. F. HELM AND L. YEAP FOO, « Chromatography of proanthocyanidins, in Plant polyphenols: synthesis, properties, significance », R. W. HEMINGWAY and P. E. LAKS, Eds., New-York, 1992.

ABBREVIATIONS:

C.R.C: Critical Reviews in Food Science and Nutrition

Food. Chem: Food Chemistry

J. Chem. Ecol: Journal of Chemistry and ecology .

J. nutrit: Journal of Nutrition

J. Sci. Food. Agric: Journal of the science of Food and agriculture.

J.Agric.food.Chem : Journal of agriculture and food chemistry.

OPU : Office des Publications Universitaires.